

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

A. P. AVY

Lieutenant d'Artillerie

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALCOOLS TERTIAIRES
 α,α DICHLORÉS ET α,α DIÉTHOXYLÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 NOV 1929 devant la Commission d'examen.

MM. BLAISE *Président,*

AUGER..... } *Examineurs,*
MOUTON..... }

IMPRIMERIE

DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

1929



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

A. P. AVY

Lieutenant d'Artillerie

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ALCOOLS TERTIAIRES
 α, α DICHLORÉS ET α, α DIÉTHOXYLÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 novembre 1929 devant la Commission d'examen.

MM. BLAISE *Président.*

AUGER..... } *Examineurs.*

MOUTON..... }

IMPRIMERIE

DE L'ATELIER DE CONSTRUCTION DE PUTEAUX

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAUBAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires . . { A. JOANNIS. A. LEDUC.
H. LE CHATELIER. R. DONGIER.
H. LEBESGUE. E. HÉROUARD.
A. FERNBACH.

Professeurs { Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{re} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Remy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et des transformations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE Étude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
N Astronomie.



E. PÉCHARD	Chimie (Enseig ^t P. C. N.).	L. JOLEAUD	Paléontologie.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	M. JAVILLIER	Chimie biologique.
A. GUILLET	Physique.	A. DUFOUR	Physique (P. C. N.).
G. MAUGUIN	Minéralogie.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.	ROBERT-LÉVY	Zoologie.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	L. DENOYER	Optique appliquée.
A. DEREIMS	Géologie.	A. GUILLERMOND	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY	Calcul différent ^l et intég ^{al} .	A. DEHIERNE	Radioactivité.
H. BENARD	Physique (P. C. N.).	M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physiques mathémat.
E. DARMOIS	Physique.	N	Chimie analytique.
G. BRUHAT	Physique.		
H. MOUTON	Chimie physique.		

Secrétaire A. PACAUD.

A Monsieur Marcel DELÉPINE,

Officier de la Légion d'honneur,
Professeur à la Faculté de Pharmacie,
Membre de l'Académie de Médecine.

Hommage de profonde reconnaissance.

A Monsieur CHARONNAT,

Pharmacien des Hôpitaux.
Préparateur à la Faculté de Pharmacie.

En témoignage de vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur le Général de Division MAURIN,

Membre du Conseil supérieur de la Guerre,
Inspecteur général de l'Artillerie.

A Monsieur le Général de Division RÈMOND,

Directeur de l'Artillerie au Ministère de la Guerre.

A Monsieur le Général BLANC,

Inspecteur général des Munitions.

A MES PARENTS,

A MES AMIS.

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES ALCOOLS TERTIAIRES

$\alpha.\alpha$ dichlorés et $\alpha.\alpha$ diéthoxylés

INTRODUCTION

Les aldéhydes alcools, une fois alcool et une fois aldéhyde, du type $RR' : C(OH).CHO$, dans lesquels d'ailleurs R peut être le même que R', sont relativement rares. On peut penser atteindre les premiers au moyen des alcools dihalogénés $RR' : C(OH).CHCl^2$ ou des acétals $RR' : C(OH).CH(OR'')^2$, et à cet effet, utiliser un éther dichloracétique ou un éther diéthoxyacétique, $CHCl^2.CO^2R$ ou $CH(OC^2H^5)^2.CO^2R$, sur lesquels on fait agir un organomagnésien.

Une saponification peut alors amener aux aldéhydes cherchés.

C'est ce but que je me suis proposé, avec l'idée qu'on pourrait ensuite passer des aldéhydes alcools à d'autres combinaisons et notamment, par déshydratation, aux aldéhydes éthyléniques tels que $\begin{matrix} R.CH \\ R.CH^2 \end{matrix} \begin{matrix} \parallel \\ \diagup \end{matrix} C-CHO$, qui auraient été ainsi relativement accessibles.

En réalité, j'ai dû borner mes recherches, la première partie du sujet ayant par elle-même présenté des difficultés plus considérables qu'on n'aurait pu se l'imaginer.

En ce qui concerne les essais proprement dits de préparation des aldéhydes alcools $RR : C(OH).CHO$ les résultats obtenus ont été, dans leur ensemble, assez irréguliers, si l'on excepte un petit nombre de cas. J'ai pu constater que les réactions de cet ordre donnent la plupart du temps naissance à des produits variés, souvent difficiles à séparer et qui diffèrent fréquemment de ceux que l'on aurait pu attendre.

Dans quelques rares cas, j'ai pu isoler l'aldéhyde alcool cherché à l'état de pureté ; dans beaucoup d'autres, j'ai dû me borner à le caractériser dans un mélange en l'extrayant sous forme de composé solide, oxime ou semi-carbazone.

M. BLAISE, d'ailleurs, a déjà essayé d'obtenir, à partir des cétones dichlorées $R.CO.CHCl_2$ les cétones aldéhydes α , $R.CO.CHO$. Il a constaté que « des essais nombreux et très variés sont restés sans résultats notables » (1).

Les aldéhydes alcools α du type $R.CHOH.CHO$; c'est-à-dire dont la fonction alcool est secondaire, sont assez faciles à préparer par ces moyens directs, puisque, il y a déjà longtemps, WOHL et LANGE ont réussi à obtenir l'aldéhyde lactique à partir du diacétal correspondant (2); mais il semble que le voisinage immédiat de deux fonctions cétone et aldéhyde, ou alcool tertiaire et cétone, donne plus de fragilité à la molécule.

(1) E. BLAISE, *C. R.*, t. 115, p. 1250; 1912.

(2) WOHL et LANGE, *Ber.*, t. 41, p. 3620; 1908.

Ce travail a été divisé en trois parties :

La première concerne la préparation des alcools tertiaires dichlorés $RR : C(OH).CHCl_2$ et diéthoxylés $RR : C(OH).CH(OC_2H_5)_2$ avec l'étude de quelques-unes de leurs propriétés.

Dans une deuxième partie, j'exposerai les méthodes au moyen desquelles j'ai essayé d'atteindre, à partir des corps précédents, les aldéhydes alcools α .

Il pouvait enfin paraître intéressant, après avoir étudié l'action des bases minérales sur les alcools tertiaires dichlorés, de chercher quelle pouvait être sur eux l'action des bases organiques. Ceci fait l'objet de la troisième partie.

Avant de commencer l'exposé des résultats obtenus, je me permets de remercier M. le Professeur DELÉPINE de la bienveillance avec laquelle il a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, de l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mon travail et des précieux conseils qu'il m'a prodigués ; qu'il veuille bien trouver ici le respectueux témoignage de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier aussi M. CHARONNAT, pharmacien des hôpitaux et préparateur à la chaire d'hydrologie et d'hygiène, qui, avec une parfaite bonne grâce, m'a souvent prêté son concours quand une difficulté m'arrêtait.

Merci enfin à tous mes camarades de laboratoire, dont la bonne amitié a beaucoup contribué à faciliter ma tâche.

PREMIÈRE PARTIE

ALCOOLS DICHLORÉS

CHAPITRE PREMIER

Préparation des alcools tertiaires dichlorés $RR : C(OH).CHCl^2$ et des alcools tertiaires diéthoxylés $RR : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$

Ces alcools ont été obtenus, d'une façon générale, en faisant réagir des organomagnésiens sur le dichloracétate d'éthyle.

Les réactions donnant naissance à ces corps ont été peu étudiées; M. IOSITCH (1) décrit bien l'alcool tertiaire $(CH^3)^2 : C(OH).CHCl^2$ qu'il a obtenu à partir de l'iodure de méthylmagnésium et du dichloracétate d'éthyle, mais sans donner de détails sur la réaction, sinon que l'on obtient comme produit secondaire la dichloracétone.

A part ce cas particulier, les réactions qui se rapprochent le plus de celles que j'ai entreprises sont celles qui se rapportent à l'action des organomagnésiens sur les acétones monohalogénées et les éthers monochloracétiques.

(1) IOSITCH, *Journ. Soc. Phys. Chim. russe*, t. 36, p. 1551; 1906.

MM. FOURNEAU et TIFFENEAU ont étudié ⁽¹⁾ diverses halohydrines préparées par l'action des dérivés organomagnésiens soit sur la chloracétone, soit sur l'éther monochloracétique.

Ils ont constaté que dans la plupart des cas, il se forme en même temps que l'alcool tertiaire cherché des produits secondaires, à point d'ébullition très voisin de celui des chlorhydrines.

MM. SABATIER et MAILHE ont constaté, d'autre part, que ces réactions secondaires ont toujours lieu dans la préparation d'alcools quelconques par les méthodes faisant intervenir des organomagnésiens. « Elles ont lieu plus ou moins, sont très intenses pour le dérivé isobutylique, assez importantes dans les dérivés secondaires ou tertiaires et leur intensité est d'autant plus grande qu'on laisse la température s'élever davantage pendant la réaction. » ⁽²⁾.

Dans la préparation de la chlorhydrine du méthylphénylglycol $C^6H^5.C(OH)CH^3.CH^2Cl$ par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la chloracétone on obtient en même temps ⁽³⁾ du méthylstyrolène $C^6H^5.CH^3C : CHCl$, du diphenyle, du méthylstilbène $C^6H^5.C(CH^3) : CHC^6H^5$, ainsi que de l'alcool $C^{15}H^{16}O$ qui donne sans doute naissance à ce dernier par déshydratation.

Ces réactions secondaires n'ont pas lieu seulement quand il s'agit de corps à poids moléculaire élevé ; elles s'étendent à tous les termes. Dans l'action de la chloracétone sur le bromure d'éthylmagnésium, il se forme à

(1) E. FOURNEAU et M. TIFFENEAU, *C. R.*, t. 145, p. 147 ; 1907.

(2) P. SABATIER et A. MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, [3], t. 33, p. 742 ; 1905.

(3) M. TIFFENEAU, *Ann. de Chim.*, 8^e série, t. 10, p. 178 ; 1907.

côté de la chlorhydrine $C^2H^5.C(OH)CH^3.CH^2Cl$ l'alcool $C^2H^5.CH(CH^3).CHOH.C^2H^5$ (1).

Tous ces corps ayant généralement des points d'ébullition voisins, la rectification, même répétée, ne parvient pas à les séparer. On est alors réduit à caractériser les produits que l'on cherchait à préparer en les transformant en d'autres corps plus facilement isolables. Dans le cas des chlorhydrines, on les transforme soit en oxydes d'éthylène par la potasse aqueuse à l'ébullition, soit en aminoalcools en faisant agir la diméthylamine sur le mélange initial.

D'un autre côté, M. HÉBERT s'exprime ainsi : (2)

A propos de la formation des alcools tertiaires α trichlorés par la méthode organomagnésienne, il importe de faire remarquer qu'au fur et à mesure que la condensation de la molécule en atomes de carbone augmente les rendements en alcool tertiaire deviennent de plus en plus faibles, car deux réactions successives se produisent et ont tendance à l'emporter sur la réaction principale. La première a lieu pendant la préparation de l'organomagnésien. Le métal agit sur le dérivé halogéné à la manière du sodium dans la réaction de WURTZ et de FITTIG.

La deuxième ayant trait à l'action réductrice du composé magnésien sur le chloral n'a pas à intervenir ici.

Quoi qu'il en soit, dans mes préparations d'alcools tertiaires dichlorés à partir de l'éther dichloracétique, je me suis heurté à des difficultés du même ordre, aggravées de ce fait que les procédés de caractérisation correspondant à ceux indiqués plus haut ne m'ont pas toujours donné des résultats aussi simples.

La matière première dont je suis parti est l'acide

(1) E. FOURNEAU et M. TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, [3], t. 33, p. 741; 1905.

(2) HÉBERT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], t. 27, p. 47; 1920.

dichloracétique qui a ensuite été étherifié. Quelques modifications ayant, à cette occasion, été apportées dans les méthodes usuelles de préparation de ces corps, je crois devoir les indiquer.

Préparation de l'acide dichloracétique

Il a été préparé en suivant la méthode indiquée par WALLACH ⁽¹⁾, modifiée par PUCHER ⁽²⁾ et perfectionnée par E. SUAU ⁽³⁾, par l'action de deux molécules de cyanure de sodium sur une molécule de chloral suivant la réaction



La réaction permet de récupérer la quasi-totalité de l'acide cyanhydrique introduit (pratiquement 95 à 98 %). Pour les préparations ultérieures, j'ai précisément utilisé cet acide cyanhydrique de la manière suivante :

Dans la solution aqueuse de chloral (1 mol) on introduit d'un seul coup l'acide cyanhydrique nécessaire (2 mol.). On introduit ensuite peu à peu, au moyen d'un tube à brome la quantité correspondante de soude diluée. La liqueur jaunit légèrement et tiédit.

On distille à feu nu ; on recueille de nouveau l'acide cyanhydrique aqueux et, en continuant l'opération à la manière habituelle on obtient l'acide dichloracétique avec un rendement de 90 %.

(1) O. WALLACH, *D. Ch. G.*, t. 6, p. 114 ; 1873.

(2) G. W. PUCHER, *Am. Chem. Soc.*, t. 42, p. 2251 ; 1920.

(3) E. SUAU, *Thèse de la Fac. des Sc. de Paris*, p. 67 ; 1927.

Préparation du dichloracétate d'éthyle

On prépare généralement ce corps par l'action de l'acide dichloracétique sur l'alcool absolu ; on fait passer dans le mélange un courant de gaz chlorhydrique et on chauffe à l'ébullition pendant six ou huit heures (1).

Etant donné que l'acide dichloracétique est un acide fort, j'ai pensé qu'il serait possible d'avoir un rendement suffisant en chauffant simplement le mélange d'acide et d'alcool en présence d'un peu d'acide sulfurique.

J'ai introduit dans un ballon de deux litres muni d'un réfrigérant ascendant 85 grammes d'acide dichloracétique (0 mol. 65), 200 g. d'alcool absolu (4 mol. 3) et 3 cm³ d'acide sulfurique à 66° Baumé.

L'ensemble a été chauffé, de façon à entretenir une douce ébullition, pendant six heures. Un titrage a montré qu'à ce moment la réaction était quasi complète.

Après avoir retiré par distillation 155 g. d'alcool, j'ai traité le résidu par l'eau pure (240 cm³), par de l'eau carbonatée à 5 % (200 cm³) et de nouveau par de l'eau pure à deux reprises (125 cm³).

Le produit incolore et plus lourd que l'eau restant après ce traitement a donné par distillation sous pression réduite 85 g. d'éther dichloracétique bouillant à 63° sous 21 mm. Le rendement de premier jet est ainsi de 84 %.

Un épuisement à l'éther des eaux ayant servi au lavage a donné 6 g. d'un mélange d'acide dichloracétique, d'éther dichloracétique et, peut-être, d'autres corps. Ce traitement des eaux de lavage ne présente donc aucun intérêt.

(1) H. MÜLLER, *Ann. der Chem.*, t. 133, p. 160 ; 1865.

L'alcool en excès, chassé après l'éthérification, donne si on le rectifie à l'aide d'une colonne Vigreux, 7 g. d'éther dichloracétique.

On arrive ainsi à un rendement total d'environ 90 %.

**Préparation du diméthylchlorométhylcarbinol
[dichloro 1.1, méthyl 2, propanol 2]**



Cet alcool a déjà été préparé par IOSITCH ⁽¹⁾ qui utilisait l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le dichloracétate d'éthyle et arrivait à un rendement de 63 %. J'ai pu arriver à obtenir un rendement de 74 % en opérant de la façon suivante :

Dans un ballon de deux litres, muni d'un réfrigérant ascendant et contenant 36 g. de magnésium (1,5 atome) recouvert d'éther anhydre, on fait tomber goutte à goutte 165 g. de bromure de méthyle en solution à 33 % dans l'éther absolu. La réaction se déclenche immédiatement.

Le ballon est ensuite placé au sein d'un mélange réfrigérant de glace et de sel ; il a été, en effet, constaté que la copulation donne dans ces conditions un rendement meilleur que si l'on opère à la température ordinaire. On introduit, goutte à goutte, en agitant constamment, 79 g. soit une demi-molécule d'éther dichloracétique mélangé à un volume double d'éther anhydre.

Malgré la basse température la réaction est très vive. Après avoir introduit tout l'éther dichloracétique, on laisse reposer une nuit. On replace ensuite le ballon au

(1) IOSITCH, *loc. cit.*

sein de la glace, on décompose le complexe magnésien par l'eau glacée et on dissout la magnésie ainsi précipitée par la quantité théorique d'acide chlorhydrique dilué.

Après avoir décanté la couche d'éther surnageante, on épuise trois fois à l'éther le liquide aqueux; on sèche sur sulfate de sodium les solutions étherées, on chasse l'éther et on rectifie le liquide restant.

On obtient ainsi 52 g. d'un liquide incolore, brunissant rapidement à l'air, d'odeur forte et piquante et distillant à 52°-54° sous 13 mm. Le rendement est donc de 74 %.

Le liquide, lorsqu'il distille, est absolument incolore. Quelques heures après la distillation il prend une teinte brune accusée et, après une nuit, il devient noir opaque. Il est possible de remédier à ce fait dans une certaine mesure. Il suffit d'agiter pendant un quart d'heure environ dans une ampoule à décantation l'alcool tertiaire avec une solution aqueuse de carbonate de sodium à 5 %, en employant 250 cm³ de solution pour 50 g. d'alcool. On épuise ensuite la solution à l'éther après avoir décanté la couche d'alcool surnageante, on sèche sur SO⁴Na² et on rectifie de nouveau. Le liquide ainsi distillé ne se colore que bien plus lentement. C'est à peine si l'on constate, après trois mois, une légère coloration brune. D'autre part, aucune des propriétés de la matière n'a changé.

Après plusieurs rectifications, on obtient un produit dont le point d'ébullition est de 38° sous 5 mm. et de 52° sous 10 mm. Placé dans un mélange réfrigérant, il se prend en une masse incolore qui fond aux environs de 8°.

Il correspond bien, par l'analyse, au corps attendu

$C^4H^8Cl^2O$. Un dosage de chlore par la méthode à la chaux donne en effet :

Substance : 0 g. 4958 ; $ClAg$: 0,9866 ; Cl 49,23 %.

Calculé, pour $C^4H^8Cl^2O$: Cl 49,65 %.

Sa densité à 0° est 1,2507 ; à 19° elle est 1,2363 ; l'indice de réfraction à la même température, pris au réfractomètre de Pulfrich est 1,4598. On a ainsi :

$$R_M = 31.7$$

Calculée pour $C^4H^8Cl^2O$: 31.9.

Les chiffres trouvés pour la densité diffèrent légèrement de ceux indiqués par IOSITCH.

On a utilisé pour le calcul de la réfraction moléculaire les constantes indiquées par ROTH et EISENLOHR dans leur *Refraktometrisches Hilfsbuch*, soit :

C 2,418 ; H 1,100 ; Cl 5,967 ; O (—) 1,525 ; O (=) 2,211.

D'autre part, divers essais ont été faits pour caractériser la fonction alcool tertiaire.

Avec le réactif de DENIGÈS (acide sulfurique et oxyde de mercure) on obtient après quelques minutes d'ébullition un précipité jaune clair cristallin.

L'action de l'isocyanate de phényle ne donne pas lieu à la formation d'un phényluréthane ; si on introduit dans un tube bien sec l'alcool avec son poids d'isocyanate de phényle dissout dans dix parties d'éther absolu, on constate, après avoir abandonné quelques jours à la température ordinaire, qu'il se forme au sein du liquide et, principalement sur les parois du tube, une cristallisation assez abondante. Le point de fusion de ces cristaux montre qu'ils sont constitués uniquement par de la diphé-

nylurée, résultant de la déshydratation du produit. Cette orientation de la réaction est d'ailleurs relativement fréquente.

Préparation du diéthylchlorométhylcarbinol

[dichloro 1.1, éthyl 2, butanol 2]



Les proportions employées ont été les suivantes :

Mg en copeaux	36 g.
$\text{C}^2\text{H}_5\text{Br}$	165 g.
$\text{CHCl}^2.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$	80 g.

De même que dans la préparation de l'alcool précédent, on emploie donc trois molécules de magnésien pour une d'éther dichloracétique.

Pour effectuer la copulation, on verse goutte à goutte, à l'aide d'un tube à brome, l'éther dichloracétique étendu de deux fois son volume d'éther anhydre sur le bromure d'éthylmagnésium. Des expériences comparatives ont montré que le rendement était meilleur lorsque, pendant l'opération, on maintenait dans la glace le ballon contenant l'organomagnésien.

Malgré la basse température, la réaction est vive et les premières gouttes produisent, en tombant dans le liquide, un léger grésillement.

Après avoir introduit tout l'éther dichloracétique on abandonne une nuit. On constate alors dans le ballon la présence de trois couches bien distinctes : une couche supérieure constituée par une solution éthérée, très peu colorée ; une couche moyenne qui est un liquide rouge

sombre d'aspect huileux ; enfin un précipité jaune clair pulvérulent.

Dans une première expérience, ces trois parties ont été traitées séparément. Dans les trois cas, on obtient les mêmes produits, avec cette légère différence que la couche liquide moyenne laisse à la rectification un résidu résineux plus important que les deux autres. Il n'y a donc aucun intérêt à effectuer cette séparation, et dans les opérations suivantes on a traité l'ensemble à la manière ordinaire, soit : décomposition du complexe magnésien par l'eau glacée, décantation de la couche éthérée, dissolution de la magnésie par ClH dilué et épuisement à l'éther de la solution aqueuse.

Après rectification, on obtient 62 g. d'un liquide bouillant à 76° sous 14 mm. Le rendement est ainsi de 72 %. Il reste dans le ballon un résidu résineux assez important.

Le liquide, légèrement rosé quand il distille, brunit très rapidement et devient noir opaque au bout de quelques heures ; son odeur est forte et rappelle un peu la menthe.

Vers la fin de la distillation, la température s'élève, le liquide qui passe devient de plus en plus sirupeux et sa teneur en chlore diminue.

Un dosage de chlore a montré que le produit de la réaction était bien le corps attendu $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{OCl}^2$.

Analyse. — Substance : 0,4898 ; ClAg : 0,8190 ; $\text{Cl \%}$ 41,35.
Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{OCl}^2$: 41,53 %.

Je me suis demandé si une simple ébullition avec la soude alcoolique ne permettrait pas de doser l'halogène plus commodément. L'opération a été conduite de la manière suivante : le liquide à analyser a été placé dans

un ballon de 300 cm^3 , surmonté d'un long tube faisant office de réfrigérant, avec un large excès de soude décanormale et 10 cm^3 d'alcool à 95° . L'ensemble a été chauffé à l'ébullition sur un bain-marie. Des expériences successives ont montré que la réaction n'est quantitative qu'après deux heures de chauffage (après un quart d'heure d'ébullition, 75 % du chlore est passé à l'état de ClK ; au bout d'une heure 92 %, enfin la totalité après une heure et demie environ). Le liquide incolore au début est alors devenu jaune foncé.

Après refroidissement, on a étendu d'eau, neutralisé l'excès de soude par l'acide acétique, ajouté un peu de carbonate de calcium pour assurer la neutralité et dosé le chlore à la façon habituelle par la méthode au chromate d'argent. On a obtenu les résultats suivants :

Substance : $0\text{ g. } 5136$; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10\text{ } 60\text{ cm}^3\text{ } 15$; $\text{Cl } 41,58\%$.

Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{OCl}^2$: $41,53\%$.

On a donc un excellent dosage, et par la suite, je l'ai appliqué presque constamment.

Le corps $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{OCl}^2$ bout à 60° sous 5 mm. et à 76° sous 14 mm.

Sa densité à 0° est $1,1999$; à 21° $1,1750$; à la même température l'indice de réfraction est $1,4710$.

On a donc :

$$R_M = 40,68.$$

Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{OCl}^2$: $41,16$.

De même que pour l'alcool tertiaire qui le précède dans sa série, on obtient une atténuation notable du brunissement de ce corps en l'agitant assez longtemps avec une solution de carbonate de sodium à 5% . La

lumière semble d'ailleurs n'avoir aucune influence sur ce brunissement : deux portions de l'alcool provenant de la même expérience, conservées l'une à la lumière, l'autre à l'obscurité, présentaient au bout de huit jours exactement la même teinte.

Ce corps donne, dans les mêmes conditions que le précédent, un précipité jaune avec le réactif de DENIGÈS. Avec l'isocyanate de phényle, il ne donne pas de phényluréthane, mais uniquement de la diphenylurée.

Ether acétique. — Dans le but de voir quelle était la résistance à la déshydratation du diéthylchlorométhylcarbinol, j'ai essayé de préparer son éther acétique en employant la méthode à l'anhydride acétique, généralement réservée aux alcools primaires et secondaires.

On a donc chauffé deux heures au bain de sable l'alcool tertiaire avec un excès d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium. Après reprise par l'eau, lavage à l'eau carbonatée puis à l'eau ordinaire, on obtient en distillant :

1° Un produit de tête, jaune, assez épais, bouillant de 45° à 55° sous 4 mm., sans palier appréciable du thermomètre.

2° De 55° à 57°, sous 4 mm., un produit incolore d'odeur légèrement piquante.

Dans le produit de tête un dosage de chlore a donné les résultats suivants :

Substance : 0,2531 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$ 24 cm^3 8 ; Cl % : 34,73.

Dans le deuxième produit :

Substance : 0,2509 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$ 24 cm^3 ; Cl % : 33,90.

Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2\text{Cl}^2$; Cl % : 33,64.

On voit donc que le produit distillant de 55° à 57° est bien l'éther acétique.

Sa densité à 19° est 1,1617 ; son indice de réfraction à la même température 1,4661.

$$R_M = 50,70$$

Calculée pour $C^8H^{14}O^2Cl^2$: 49,84.

La correspondance n'est pas excellente. Le rendement est d'ailleurs assez médiocre (50 % environ).

Le carbinol $C^6H^{12}OCl^2$ est très sensible à l'action des bases fortes ; la potasse en solution alcoolique à l'ébullition le détruit complètement en deux heures.

Au contraire il est peu sensible à l'action des acides, mêmes forts. Un mélange de 5 g. d'alcool tertiaire, de 1 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 25 cm³ d'eau a été chauffé trois heures au bain de sable, à douce ébullition. Au bout de ce temps un dosage de chlore dans le produit extrait a donné Cl % 41,40 ; la quantité théorique dans le corps $C^6H^{12}OCl^2$ est 41,53 %.

Il paraît intéressant de voir s'il est possible de revenir facilement de son éther acétique à l'alcool tertiaire initial par une saponification ou une hydrolyse.

Si on chauffe pendant quatre heures l'éther acétique avec une solution de carbonate de sodium à 5 % et, qu'après avoir extrait à l'éther le produit de la réaction et chassé l'éther on dose le chlore dans le liquide obtenu, on trouve Cl % = 34,6 au lieu de 41,53 pour l'alcool tertiaire. De plus, le produit réduit le nitrate d'argent ammoniacal, ce que ne fait pas, dans les mêmes conditions, l'alcool tertiaire ou son éther acétique. La réaction va donc plus loin que la simple saponification ; dans le

milieu basique l'alcool tertiaire formé est attaqué et perd une partie de son chlore.

Une hydrolyse en milieu acide par l'acide sulfurique à 20 % a fourni au bout de douze heures un corps contenant 38,0 % de chlore. La réaction n'est pas totale.

**Recherche des produits secondaires
obtenus dans la préparation de l'alcool tertiaire**



Comme on l'a vu, une expérience portant sur 80 g. de dichloracétate d'éthyle fournit 63 g. d'alcool tertiaire. Il distille auparavant, de 30° à 70° sous 15 mm., et sans palier défini, un liquide d'odeur forte, incolore lorsqu'il est fraîchement distillé et qui, peu à peu, devient brun violet. La quantité totale en est de 15 g. environ.

Le produit de deux expériences, soit 30 g., a été redistillé à la pression ordinaire en employant une colonne Crismer de 20 cm. On a fractionné de 5° en 5°. Le produit est passé entièrement entre 90° et 190°.

Après de multiples fractionnements le liquide a pu être divisé en trois portions principales :

Une tête (3 g. environ) distillant entre 90° et 135° sans aucun palier ;

Une portion assez importante (15 g.) bouillant entre 140° et 146° ;

Enfin une dernière partie (10 g.) distillant entre 150° et 190° avec un palier important pour cette dernière température.

La portion centrale (140°-146°) a été fractionnée à son tour en trois parties : 140°-142° (10 g.), 142°-144° (2 g.) et 144°-146° (2 g.). Un essai qualitatif au nitrate d'argent a

montré que toutes ces fractions contenaient une quantité importante de chlore.

Des dosages de cet élément par la méthode déjà indiquée (ébullition avec la soude alcoolique, puis méthode au chromate) ont été effectués sur les diverses fractions.

Portion 90°-135° : Substance 0,2100 ; $\text{NO}^3\text{Ag N/10}$ 25,3 cm^3 ; Cl % 42,76.

Portion 140°-142° : Substance 0,3302 ; $\text{NO}^3\text{Ag N/10}$ 42,3 cm^3 ; Cl % 45,37.

Portion 142°-144° : Substance 0,2635 ; $\text{NO}^3\text{Ag N/10}$ 33,8 cm^3 ; Cl % 45,53.

Portion 150°-190° : Substance 0,3718 ; $\text{NO}^3\text{Ag N/10}$ 44,8 cm^3 ; Cl % 42,76.

On voit donc que le pourcentage maximum en chlore correspond à la fraction qui distille de 140° à 144°. Il est de 45,50 % environ.

Le produit secondaire le plus habituel dans les réactions organomagnésiennes correspondant à la préparation d'alcools tertiaires est la cétone, obtenue à la suite d'une réaction incomplète. C'est, dans le cas présent, celle qui répond à la formule $\text{C}^2\text{H}^5.\text{CO}.\text{CHCl}^2$. Cette cétone contient 50,35 % de chlore ce qui est supérieur à la quantité trouvée ; cependant elle bout à 139° ce qui est une température très voisine de celle trouvée pour la portion la plus importante (140°-142°). D'autre part, si on met quelques gouttes de ce liquide en présence d'un mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium en solution hydro-alcoolique on constate l'apparition presque immédiate d'un précipité blanc.

Pour caractériser la présence de la cétone



dans la portion 140°-142° on a fait appel à un de ses dérivés solides, à sa semicarbazone. M. BLAISE a étudié

particulièrement ces deux corps ⁽¹⁾. Il a constaté que les cétones chlorées réagissent différemment suivant qu'on les oppose soit au chlorhydrate de semicarbazide seul, soit à celui-ci accompagné d'acétate de potassium. Dans le premier cas on obtient la semicarbazone normale. Dans le second, la fonction cétone réagit pour fournir le composé habituel, mais les atomes de chlore interviennent aussi dans la réaction et on obtient soit la double semicarbazone, soit plus souvent un mélange.

Dans une première expérience j'ai mélangé le liquide de point d'ébullition 140°-142° avec un excès de chlorhydrate de semicarbazide. Au bout de vingt-quatre heures le liquide avait fortement jauni et il s'était formé un abondant précipité. Ce précipité a été traité suivant la manière indiquée par M. BLAISE ⁽²⁾, c'est-à-dire lavé à l'eau, au benzène et au chloroforme, chauffé à 50° avec une quantité de chloroforme suffisante pour le dissoudre, puis après filtration abandonné pour cristallisation. On a ainsi obtenu un solide blanc cristallisé en paillettes microscopiques et de point de fusion $f=142^{\circ}$ ce qui est précisément celui qui correspond au corps



J'ai dosé le chlore dans cette semicarbazone après l'avoir fait bouillir deux heures au bain-marie avec un excès de soude alcoolique. Ce dosage a donné les résultats suivants :

Substance 0,1704 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}$ 10 17 cm^3 4 ; Cl % 36,24.

Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^3\text{OCl}^2\text{N}^3$; Cl % 35,86.

(1) E. BLAISE, *C. R.*, t. 115, p. 1250; 1912.

(2) E. BLAISE, *C. R.*, t. 156, p. 1549; 1913.

on se trouve donc bien en présence de la semicarbazone de la cétone $C^2H^5.CO.CHCl^2$.

J'ai pu constater d'ailleurs son peu de stabilité. Si, par exemple, on l'agite avec de l'eau froide dans un tube à essais, on constate au bout de peu de temps, que l'eau est devenue jaune; si l'on filtre, on s'aperçoit que le nitrate d'argent donne avec le filtrat préalablement acidifié par quelques gouttes d'acide nitrique un abondant précipité de chlorure d'argent.

De même si l'on essaie de faire recristalliser cette semicarbazone dans l'alcool absolu, on constate que, peu à peu, la solution et le solide déjà cristallisé jaunissent; on ne recueille à la fin qu'une poudre jaune-marron qu'il est impossible de nettoyer.

Dans une deuxième expérience, j'ai fait réagir le produit secondaire de point d'ébullition 140° - 142° avec un mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium (1 molécule de chlorhydrate pour 1 molécule d'acétate). On constate presque immédiatement la formation d'un important précipité blanc. Au bout de deux heures on a filtré. Le filtrat contenait encore un liquide huileux, jaunâtre, plus léger que la solution aqueuse et qui ne réagissait plus avec le mélange pour semicarbazones; c'était fort probablement de l'alcool tertiaire. Car il est à remarquer que l'alcool tertiaire dichloré, bien que possédant la fonction chlorure aldéhydique ne donne dans ces conditions aucun précipité, même après plusieurs jours.

Ce qui restait sur filtre, un solide blanc formé de cristaux microscopiques, a été lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Après séchage sous vide son point de fusion était 263° - 264° (avec décomposition, semble-t-il).

Une analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1870 ; CO^2 0,2485 ; C % 36,24 ; H^2O 0,1220 ; H % 7,30.

Un dosage d'azote a été effectué en suivant la méthode de DUMAS :

Substance : 0,1333 ; volume d'azote 46 cm^3 4 ; température 17° .
hauteur barométrique 761 ; N % 40,22.

Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2\text{N}^6$ (c'est-à-dire la double semicarbazone)
C % 36,00 ; H % 6,00 ; N % 42.

L'analyse donne donc des résultats qui, tout en se rapprochant beaucoup des proportions correspondant à la double semicarbazone



montrent cependant que le corps obtenu est impur.

Ceci est tout-à fait conforme aux observations citées plus haut.

Préparation du dipropyldichlorométhylcarbinol

[dichloro 1.1, propyl 2, pentanol 2]



et préparation du dibutyldichlorométhylcarbinol

[dichloro 1.1, butyl 2, hexanol 2]



Pour effectuer ces préparations, il a été fait usage des mêmes procédés que pour les homologues inférieurs diméthylés et diéthylés. Seulement, comme les produits obtenus sont beaucoup plus altérables que dans ces deux premiers cas l'acide acétique a été employé à la place de l'acide chlorhydrique pour dissoudre la magnésie.

Les rendements diminuent très fortement et descendent à 20 % à peu près pour le dipropyldichlorométhylcarbinol et au-dessous de ce chiffre pour le dibutyl.

Les produits secondaires qui accompagnent l'alcool tertiaire s'en séparent difficilement ; un assez grand nombre de rectifications sous vide deviennent nécessaires pour arriver à obtenir un produit qui n'est que relativement pur.

Le dipropyldichlorométhylcarbinol se présente ainsi comme un liquide, jaune clair quand il est fraîchement distillé, qui vire rapidement au brun foncé puis au noir. Son odeur est forte et du même genre que celle de son homologue inférieur.

Il bout à 90°-92° sous 7 millimètres.

Une analyse a donné le résultat suivant :

Substance : 0,1643 ; ClAg 0,2330 ; Cl % 35,10.

Calculé pour $C^8H^{16}OCl^2$; Cl % 35,30.

La réaction du bromure de butylmagnésium sur le dichloracétate d'éthyle est peu violente et il devient inutile de refroidir.

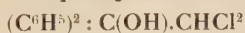
Le corps obtenu se présente sous la forme d'un liquide, jaunâtre au début, noircissant rapidement.

Son point d'ébullition est 100°-102° sous 3 millimètres.

Analyse. — Substance : 0,2837 ; ClAg 0,3538 ; Cl % 30,87.

Calculé pour $C^{10}H^{20}OCl^2$; Cl % 31,27.

Préparation du diphényldichlorométhylcarbinol



La méthode opératoire reste la même, mais la copulation a été effectuée en refroidissant simplement le ballon par de l'eau.

Après avoir ajouté tout l'éther dichloracétique on abandonne une nuit. On constate alors que le produit de la réaction se présente sous l'aspect suivant : une couche d'éther colorée en brun surmontant un produit plus foncé, de consistance pâteuse. Après la décomposition du complexe par l'eau et la dissolution de la magnésie par l'acide acétique, on épuise à l'éther la solution aqueuse. On chasse l'éther, puis on entraîne à la vapeur d'eau le diphényle qui s'est formé en quantité notable pendant la réaction. On épuise de nouveau à l'éther les eaux résiduelles, on chasse l'éther et on distille.

Il passe vers 200° sous 5 millimètres un liquide jaune rougeâtre qui se prend assez rapidement en une masse cristalline.

Des cristallisations successives dans le mélange éther sulfurique éther de pétrole et dans l'alcool donnent à la fin des cristaux blanc jaunâtre, assez gros et bien formés.

L'opération, effectuée à partir de 52 g. de dichloracétate d'éthyle a fourni 9 g. 5 d'alcool tertiaire. Le rendement est ainsi de 10 % environ.

Le point de fusion de l'alcool est 95°-96°.

Analyse. — Substance : 0,1328; ClAg 0,1431; Cl % 26,65.
Calculé pour $C^{14}H^{12}OCl^2$; Cl % 26,58.

Produits secondaires de la réaction. — Lorsqu'on distille, il passe de 90° à 200° sous 3 millimètres et sans palier appréciable du thermomètre un liquide rouge foncé qui est vraisemblablement un mélange complexe. Mais il existe un produit secondaire de la réaction, qui se produit toujours et qui mérite une mention particulière.

Après décomposition par l'eau du produit de la réac-

tion organomagnésienne on a constaté qu'il restait dans le ballon une solution aqueuse rouge foncé tenant en suspension de la magnésie, et surmontée d'une couche éthérée colorée en brun. Entre les deux couches, il existait une poudre blanc jaunâtre assez abondante. Cette poudre a été isolée. Elle possède les caractéristiques suivantes : elle est très légère, ne se laisse pas facilement mouiller par l'eau, est insoluble dans tous les solvants organiques usuels, éther, éther de pétrole, alcool, acétone, benzène ou les mélanges de ces divers solvants ; elle paraît inattaquable par les acides minéraux, même forts. L'acide sulfurique concentré, à froid, donne avec elle une coloration rouge, très accentuée, sans dissoudre d'une façon apparente la poudre. Quand on dilue, la coloration disparaît. L'eau régale, même à l'ébullition, ne produit qu'une attaque très lente.

Si on chauffe cette poudre avec de la soude alcoolique, la liqueur se colore peu à peu en jaune et dégage une odeur qui se rapproche de celle des éthers phénylacétiques.

D'autre part, cette poudre qui, même au microscope, n'apparaît pas comme un corps cristallin, brûle avec une flamme fuligineuse et, apparemment, sans laisser de résidu.

Un essai au sodium n'y décèle pas de chlore, même à l'état de traces.

Si cependant on en brûle une assez grande quantité, de l'ordre de 5 décigrammes, par exemple, et si l'on reprend le léger résidu par l'acide chlorhydrique, un essai au phosphate d'ammonium montre qu'elle contient une petite quantité de magnésie. Plusieurs lavages à l'acide chlorhydrique ne parviennent d'ailleurs pas à l'en débarrasser.

Une analyse complète et un indice de saponification n'ont pas permis de déterminer d'une façon certaine la nature de ce produit.

L'analyse a donné les résultats suivants :

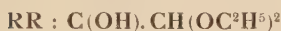
Substance : 0,1659; CO_2 0,4887; C % 80,47; H_2O 0,0771;
H % 5,19.

Le corps obtenu est très riche en carbone.

La même méthode, appliquée au bromure de benzylmagnésium, au lieu du bromure de phénylmagnésium, donne du dibenzyle en abondance et des sous-produits assez légers. La masse résiduelle, visqueuse et rougeâtre, est indistillable sous 2 millimètres et se décompose vers 220° . Il est impossible d'obtenir dans son sein une cristallisation quelconque.

CHAPITRE II

Alcools tertiaires diéthoxylés



Ces alcools ont été préparés en faisant réagir le diéthoxyacétate d'éthyle $CH(OC^2H^5)^2.CO^2C^2H^5$ sur des organomagnésiens variables $R.Mg.Br$.

Préparation du diéthoxyacétate d'éthyle

Cet éther-sel se prépare généralement à partir de l'acide dichloracétique. Des essais tentés pour l'obtenir à partir du dichloracétate d'éthyle se sont révélés généralement infructueux pour des raisons encore mal déterminées.

Il a été préparé pour la première fois il y a déjà longtemps et trois méthodes principales ont été proposées. La première et la plus ancienne en date est due à SCHREIBER ⁽¹⁾ :

On prépare d'abord de l'éthylate de sodium par l'action de dix parties de sodium sur 90 parties d'alcool. On le décompose ensuite en versant goutte à goutte 18 parties d'acide dichloracétique sous une atmosphère d'hydrogène. On chauffe une heure au bain-marie; on distille l'alcool et on dissout dans l'eau la masse résiduelle. On acidule légèrement et il se sépare une matière colorante brune. On

(1) SCHREIBER, *Zeitschr.*, p. 167; 1870.

filtre, on neutralise le filtrat. On évapore à sec et on extrait le diéthoxyacétate par l'alcool bouillant. On évapore l'alcool. Il reste une masse visqueuse qu'on chauffe six à huit heures avec de l'iodure d'éthyle à 100° au début, jusqu'à 130° à la fin. On sépare de l'iodure de sodium en extrayant à l'éther, on chasse l'iode par le zinc et on distille. On sèche sur chlorure de calcium et on fractionne. On a le diéthoxyacétate d'éthyle $e = 199^{\circ}$, odeur fruitée, saveur brûlante.

Cette méthode est assez peu pratique. Elle est très longue et demande de nombreuses manipulations. J'ai d'ailleurs constaté qu'il était inutile de filtrer après avoir dissout dans l'eau et acidulé; le colorant brun qui se sépare est peu important et ne constitue pas une gêne pour les opérations ultérieures. Enfin, le fait, à ce moment, d'aciduler la liqueur fait passer par l'intermédiaire de l'acide diéthoxyacétique qui est un corps assez peu stable et dont une décomposition partielle peut diminuer le rendement. Il est d'ailleurs à constater que le mémoire est muet sur cette dernière question. En fait, dans les expériences que j'ai faites en suivant cette méthode, le rendement n'a jamais dépassé 40 % de la théorie.

Une autre méthode, proposée par FORSTER⁽¹⁾, consiste à préparer d'abord le chlorure de l'acide chloréthoxyacétique, à partir de l'éthoxydichloroéthène $\text{CCl}_2 : \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. En traitant le corps obtenu par l'éthylate de sodium, on obtient un corps bouillant à 85°-92° sous 14-15 mm, qui est l'éther diéthoxyacétique.

Ce mémoire, lui non plus, ne parle pas du rendement et, étant donné le point d'ébullition indiqué, l'opération ne semble pas conduire à un corps pur. Je l'ai donc laissé de côté.

(1) FORSTER, *Am. Chem. Soc.*, t. 31, p. 600; 1909.

Je n'indiquerai que pour mémoire un procédé dû à PUCHER ⁽¹⁾ pour la préparation du diéthoxyacétate de méthyle; c'est une modification du vieux procédé de SCHREIBER, avec la différence que l'agent d'éthérisation est le sulfate de méthyle.

La méthode qui paraît la plus pratique pour obtenir le diéthoxyacétate d'éthyle est due à WOHL et LANGE ⁽²⁾. On prépare d'abord de l'éthylate de sodium. On introduit ensuite l'acide dichloracétique et on fait bouillir pendant trois heures en faisant passer un courant d'hydrogène. La liqueur incolore au début jaunit et devient enfin rougeâtre. On refroidit ensuite fortement dans un mélange de glace et de sel et on introduit un léger excès d'alcool chlorhydrique. La réaction, malgré la basse température, est assez violente et il est bon d'agiter constamment. On laisse reposer une nuit, puis on neutralise l'excès d'acide chlorhydrique par de l'éthylate de sodium, dans un mélange réfrigérant. On chasse l'alcool, on reprend par l'eau, on épuise à l'éther et on distille.

Les auteurs indiquent comme point d'ébullition 75°-77° sous 10-12 mm. et comme rendement 69,5 %. Cependant, le rendement indiqué semble être celui de premier jet; le mémoire s'exprime, en effet, de la façon suivante :

Il passe vers 72°-76° sous 10-12 mm 48 g. 7 d'un produit dont le point d'ébullition est $e = 75^{\circ}$ -77° sous 10-12 mm. Le rendement est ainsi 69,5 %.

Les auteurs remarquent aussi qu'à partir de l'éther dichloracétique le rendement est très mauvais. Ils ont

(1) PUCHER, *Am. Chem. Soc.*, t. 42, p. 2251; 1920.

(2) A. WOHL et M. LANGE, *D. Ch. Gr.*, t. 41, p. 3620; 1908.

obtenu un corps bouillant vers 102°-105°, dans lequel il reste encore du chlore et auquel, après analyse, ils attribuent la formule probable



Cette préparation du diéthoxyacétate d'éthyle est assez commode et relativement rapide. Cependant, elle donne lieu à plusieurs remarques.

En premier lieu, le rendement est bien de 70 % si on compte comme éther diéthoxyacétique celui obtenu dans la première distillation ; cependant, si l'on rectifie le produit jusqu'à obtenir l'ébullition à point fixe, ce rendement diminue jusqu'à 55 % environ. Dans une opération effectuée sur 150 g. d'acide dichloracétique, on a ainsi obtenu 112 g. de diéthoxyacétate d'éthyle bouillant à 86° sous 16 mm. Les têtes, distillant de 70° à 85°, se montaient à 23 g. Il passait enfin de 90° à 120°, sans point fixe, 4 g. environ de produit.

Le corps que j'ai obtenu en suivant ce procédé bout à 86° sous 16 mm., à 82°5 sous 13 mm., et à 196° sous la pression ordinaire.

Sa densité à 0° est 1,0128 ; à 21°5 elle est 0,9931. Celle indiquée par PUCHER est à 18° de 0,994. L'indice de réfraction à 21° est 1,4103.

Un indice de saponification a donné les résultats suivants :

Substance : 0,3325 ; NaoH N employée 1 cm³ 97 ; ce qui donne pour l'équivalent :

$$\frac{1000 \times 0,3325}{1,97} = 169.$$

Calculé pour C⁸H¹⁶O⁴ : 176.

Dans toutes les méthodes qui ont été exposées, le rendement obtenu ne dépasse pas 55 %. Il pourrait, à priori, paraître avantageux d'essayer de faire l'opération en deux temps, comme il a été fait pour la préparation du dichloracétate d'éthyle : préparation de l'acide pur, puis étherification par l'alcool absolu.

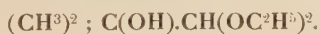
Mais ici, ce procédé n'est pas applicable. L'acide diéthoxyacétique est, en effet, un corps assez peu stable et qui se décompose quand on le distille, même sous vide.

M. BLAISE ⁽¹⁾ a pu l'obtenir à l'état de pureté, mais en employant un artifice qui consiste à préparer d'abord le diéthoxyacétate d'éthyle, puis à saponifier ce corps par une solution de soude à froid ; on reprend ensuite le résultat de la saponification à 0°, par une solution d'acide sulfurique à 33 % et on obtient à l'état pur l'acide diéthoxyacétique.

Le but de mon travail étant la préparation du diéthoxyacétate d'éthyle, je me suis donc borné à préparer celui-ci par la méthode exposée plus haut.

Préparation du diméthyldiéthoxyméthylcarbinol

[diéthoxy 1.1, méthyl 2, propanol 2]



Cette préparation a été faite en faisant réagir du diéthoxyacétate d'éthyle en solution dans l'éther absolu sur du bromure de méthylmagnésium.

Les proportions employées ont été les suivantes :

Bromure de méthyle . . .	142 g.
Magnésium	36 g.
Diéthoxyacétate d'éthyle .	81 g.

(1) E. BLAISE, *Bull. Soc. Chim.* [4], 11, p. 538 ; 1912.

L'opération a été effectuée de la même façon et avec des précautions identiques à celles qui ont été prises pour l'alcool correspondant de la série dichlorée, c'est-à-dire que la copulation a été faite au sein d'un mélange réfrigérant.

Malgré cela, la réaction est très violente et les premières gouttes de l'éther diéthoxyacétique produisent en tombant au sein du magnésien un grésillement semblable à celui produit dans l'eau par un fer rouge. Pour diminuer la violence de ce contact, dans les opérations ultérieures on a procédé de la façon suivante : l'éther diéthoxyacétique a été divisé en deux portions ; la première a été diluée dans trois fois son volume d'éther absolu, la deuxième a été seulement étendue de son volume de ce même éther. Dans ces conditions, la réaction est plus calme.

On abandonne une nuit le produit de la copulation ; après ce temps, il se présente sous l'aspect d'un solide gris foncé, visqueux, adhérant aux parois du ballon et surmonté d'une couche d'éther incolore.

Après avoir décomposé l'organomagnésien, en plaçant le ballon dans l'eau glacée et en projetant à l'intérieur de petits morceaux de glace, on décante la couche éthérée et on décompose la magnésie par la quantité calculée d'acide acétique. Il est ici impossible d'employer un acide minéral comme dans le cas de l'alcool dichloré correspondant, car l'alcool tertiaire diéthoxylé ne possède pas la même résistance à l'action des acides. Il est même bon d'employer une quantité d'acide légèrement inférieure à celle qui, théoriquement, est nécessaire ; l'opération est un peu prolongée par la filtration, assez pénible d'ailleurs, qui en découle, mais le rendement est amélioré.

On épuise alors le liquide à l'éther. La faible quantité de magnésie restant sur filtre est triturée dans un mortier avec l'éther qui servira à l'épuisement de la solution aqueuse. On chasse l'éther et on distille.

L'alcool tertiaire se présente sous la forme d'un liquide un peu épais, incolore, à peu près inodore lorsqu'il est pur et distillant à 75° sous 19 mm.

Le rendement est de 70 %.

Les têtes sont constituées par un liquide odorant, sans point d'ébullition défini : le thermomètre monte sans aucun palier de 30° à 75° sous 19 mm.

J'ai essayé de déceler dans ces têtes la présence d'une cétone, par l'action de la semicarbazide ; le résultat a été négatif.

L'analyse du diméthyl-diéthoxyméthylcarbinol a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1790 ; H²O 0,1746 ; H % 10,92 ; CO² 0,3861 ; C % 58,82.

Calculé pour C⁸H¹⁸O³ : H % 11,11 ; C % 59,25.

Sa densité à 0° est 0,9478 ; à 21° 0,9277. L'indice de réfraction à la même température est 1,41109.

On a donc :

$$R_M = 43,38$$

Calculé pour C⁸H¹⁸O³ 43,71.

Préparation du diéthyl-diéthoxyméthylcarbinol

[diéthoxy 1.1, éthyl 2, butanol 2]



Les quantités de produit employées ont été les suivantes :

Bromure d'éthyle	82 g.
Magnésium	18 g.
Diéthoxyacétate d'éthyle	44 g.

L'opération a été conduite comme il a déjà été indiqué. La copulation est encore plus violente, s'il est possible, que la précédente; il est bon de diluer l'éther diéthoxyacétique dans trois ou quatre fois son volume d'éther absolu et d'opérer, au moins en ce qui concerne le début de la réaction, au sein d'un bon mélange réfrigérant.

Après la réaction, il reste dans le ballon un magma gris, collant aux parois du vase et surmonté d'une couche d'éther presque incolore. Il est bon, lorsqu'on reprend par l'eau, de triturer la masse avec le bout d'un agitateur, sans cela il se fait superficiellement une couche isolante de magnésie et la pénétration est extrêmement longue.

La magnésie est dissoute par de l'acide acétique ou du chlorhydrate d'ammoniaque et la suite des opérations est la même que pour l'alcool précédent.

Cet alcool tertiaire se présente sous la forme d'un liquide incolore, à peu près inodore, assez visqueux, distillant à 86°-87° sous 13 mm. et à 95° sous 18 mm.

Les têtes passent de 30° à 80° environ sous 13 mm. et sans aucun palier du thermomètre; il est donc assez difficile d'en faire une rectification.

Le rendement net de la réaction magnésienne en alcool tertiaire est de 37 g., c'est-à-dire 83 %.

Cet alcool donne facilement un précipité jaune, cristallisé, avec le réactif de DENIGÈS. D'autre part, son analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0,2011; CO_2 0,4617; C % 62,70; H_2O 0,2072; H % 11,57.
Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}^3$: C % 63,16; H % 11,53.

Sa densité à 0° est 0,9409; à 21° 0,9230. L'indice de réfraction à la température de 21° est 1,42555.

On a donc :

$$R_m = 52,69.$$

Calculé pour $C^{10}H^{22}O^3$ 52,95.

Ether acétique. — Avec le diéthylchlorométhylcarbinol, il est possible de préparer, avec un rendement médiocre il est vrai, l'éther acétique par l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool tertiaire. Cela tient sans doute à la modification profonde apportée par les deux atomes de chlore fortement électro-négatifs qui sont rattachés à l'atome de carbone voisin du radical $C(OH)$.

Il m'a paru intéressant de voir si cette méthode, inopérante en général avec les alcools tertiaires, donnait un résultat quelconque avec le diéthyl-diéthoxyméthylcarbinol.

On a donc chauffé deux heures au bain de sable un mélange formé de 10 g. d'alcool tertiaire, de 5 g. d'anhydride acétique et de 1 g. d'acétate de potassium.

Après reprise par l'eau, extraction à l'éther et lavage, on a obtenu, après plusieurs rectifications, 5 g. d'un produit incolore, d'odeur piquante et bouillant à 96° - 98° sous 14 mm. Le rendement est donc inférieur à 50 %.

Une analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0,2315; CO^2 0,5199; C % 61,25; H^2O 0,2176; H % 10,52.

Calculé pour $C^{12}H^{24}O^4$: C % 62,06; H % 10,34.

D'autre part, une saponification quantitative a été faite en chauffant deux heures au bain-marie un mélange de 0,5754 g. de l'éther acétique et 10 cm^3 de soude alcoolique normale. Un ballon contenant 10 cm^3 de soude normale a été chauffé en même temps pour servir de témoin. Un dosage à l'acide chlorhydrique a montré que l'alcool ter-

tiaire avait neutralisé une quantité de soude correspondant à $2,4 \text{ cm}^3$ de liqueur normale. On a donc, pour l'équivalent de saponification :

$$\frac{0,5754 \times 1000}{2,4} = 239.$$

Le poids moléculaire de l'éther acétique étant 232, on voit que l'on a obtenu l'éther presque pur.

Sa densité à 0° est 0,9643; à 22° 0,9418. L'indice de réfraction à la même température est 1,42035. On a donc :

$$R_M = 62,19.$$

Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}^4$ 62,202.

La concordance est donc très satisfaisante.

Préparation du dipropyldiéthoxyméthylcarbinol

[diéthoxy 1.1, propyl 2, pentanol 2.]



Le procédé de préparation a été exactement le même et l'aspect général de la réaction n'a pas changé.

On obtient ainsi, avec un rendement de 70 % environ un corps incolore bouillant à 98° sous 5 mm. Lorsqu'il est pur, il est pratiquement inodore.

Sa densité à 0° est 0,9261 ; à 22° 0,9073. — Indice de réfraction : 1,42855. On a donc :

$$R_M = 61,87.$$

Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{26}\text{O}^3$ 62,191.

Une analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1822; CO^2 0,4450; C % 66,56; H^2O 0,1992; H % 12,23.

Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{26}\text{O}^3$: C % 66,05; H % 11,92.

Dibutyldiéthoxyméthylcarbinol
[diéthoxy 1.1, butyl 2, hexanol 2]
 $(C^4H^9)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$

La copulation est presque aussi violente que les précédentes, mais là encore l'éther demeure à peu près incolore et à la distillation on ne constate pas la présence de résines au fond du ballon.

L'alcool tertiaire obtenu est un liquide incolore, à peu près inodore, bouillant à 101° sous 3 mm., à 97° sous 2 mm. et à 122° sous 7 mm.

En partant de 62 g. de diéthoxyacétate d'éthyle on a obtenu 60 g. de dibutyldiéthoxyméthylcarbinol. Le rendement est ainsi de 70 %.

La densité de ce corps à 0° est 0,9167 ; à 20° 0,9001. L'indice de réfraction à la même température 1,43417, d'où

$$R_m = 71,19.$$

$$\text{Calculé pour } C^{14}H^{30}O^3 \text{ 71,42.}$$

Une analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0,2538 ; CO^2 0,6336 ; C % 68,22 ; H^2O 0,2732 ;
H % 12,07.

Calculé pour $C^{14}H^{30}O^3$: C % 68,29 ; H % 12,20.

Diphényldiéthoxyméthylcarbinol
 $(C^6H^5)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$

L'opération se conduit de même et pour la copulation il faut encore refroidir dans de la glace. Le rendement est d'environ 55 %. L'alcool tertiaire obtenu est un solide

blanc, soluble dans l'éther et l'alcool, peu dans l'éther de pétrole, pratiquement insoluble dans l'eau. Il cristallise dans un mélange d'éther sulfurique et d'éther de pétrole sous la forme de petits cristaux lamellaires fondant à 125°.

Il bout à 170° sous 4 mm. sans décomposition. Le liquide obtenu a tendance à rester en surfusion.

Analyse. — I. Substance 0,1419; CO² 0,3905; C % 75,05; H²O 0,0993; H % 7,81.

II. Substance 0,1846; CO² 0,5091; C % 75,23; H²O 0,1284; H % 7,77.

Calculé pour C¹⁸H²²O³: C % 75,52; H % 7,69.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES ALDÉHYDES ALCOOLS RR : C(OH).CHO

CHAPITRE PREMIER

Préparation à partir des alcools tertiaires dichlorés

Les carbinols RR : C(OH).CHCl² sont, par le fait de leurs deux atomes de chlore, des dérivés dihalogénés aldéhydiques. Il pouvait donc paraître intéressant d'essayer d'obtenir par leur intermédiaire des composés du type RR : C(OH).CHO.

Un tel composé, à cause de sa fonction alcool tertiaire pourrait à son tour donner naissance à un aldéhyde éthylénique, ce qui constituerait une voie synthétique intéressante pour obtenir ces corps.

Mais, d'autre part, parmi les alcools tertiaires dont la préparation a été exposée au début de ce travail, les deux premiers de la série seulement peuvent être préparés assez facilement et avec un rendement convenable. Pour les autres, le rendement de l'opération est faible, et il est difficile d'isoler des produits purs.

C'est pour cette raison que les essais qui suivent n'ont

été appliqués qu'au diméthyldichlorométhylcarbinol et au diéthylidichlorométhylcarbinol.

Les aldéhydes alcools correspondants sont



Le premier de ces corps est connu et il a déjà fait l'objet d'études assez nombreuses. Il a été obtenu notamment à partir de l'isobutylaldéhyde bromé chauffé au reflux en solution aqueuse (1).

C'est un liquide distillant à 137° sous la pression atmosphérique et à 50°-55° sous 32 mm. Il donne avec l'eau un hydrate cristallisable qui fond à 76° et, quand il est impur, il se polymérise très facilement en un corps cristallisé qui fond à 67° et bout à 142°-146° sous 36 mm.

L'acide correspondant $(\text{CH}^3)_2 : \text{C}(\text{OH}).\text{CO}^2\text{H}$ est lui-même connu (1). C'est un solide qui fond à 79° et bout à 192°; il a été obtenu dans un assez grand nombre de réactions, mais jamais à partir de l'aldéhyde. Il est assez instable, et, ainsi d'ailleurs que l'aldéhyde, on ne peut le préparer que par petites quantités à la fois.

Essai de préparation de l'aldéhyde alcool



Sous l'action des bases fortes et à chaud, l'alcool tertiaire $(\text{CH}^3)_2 : \text{C}(\text{OH}).\text{CHCl}_2$ est rapidement attaqué et cède tout son chlore, mais l'aldéhyde attendu donne naissance à des produits à très haut point d'ébullition.

Il était donc indiqué d'employer pour l'hydrolyse une

(1) FRANKF, *Monats. fur prakt. chem.*, t. 21, p. 1122; 1900.

solution assez faiblement alcaline, par exemple du carbonate de calcium en suspension dans l'eau. Ce procédé est d'ailleurs assez courant pour les préparations d'aldéhydes à partir des dérivés dihalogénés; c'est lui, en particulier, qu'on emploie généralement pour obtenir l'aldéhyde benzoïque à partir du chlorure de benzyldène. Malheureusement on ne réussit pas mieux.

Dans un ballon d'un litre, on a introduit 45 g. d'alcool tertiaire, 200 cm³ d'eau et 40 g. de carbonate de calcium; le ballon était surmonté d'un réfrigérant ascendant; à l'extrémité supérieure de celui-ci était adapté un tube à dégagement qui venait, d'autre part, déboucher dans une cuve à mercure et permettait ainsi de suivre la marche de l'opération en contrôlant la quantité d'anhydride carbonique dégagé. Le chauffage a été effectué au bain de sable et réglé de façon à assurer une douce ébullition.

Après vingt-trois heures de marche il s'était dégagé 1 l. 5 environ d'anhydride carbonique; le dégagement étant devenu très lent à ce moment, la réaction a été arrêtée.

Après refroidissement, on a filtré le carbonate de calcium, lavé le solide à l'éther et épuisé à l'éther le liquide restant. La solution éthérée a été séchée sur sulfate de sodium, l'éther a été chassé et le résidu rectifié sous vide.

A 36°-38° sous 7 mm., il a distillé un produit à peu près incolore qu'un dosage de chlore a fait reconnaître pour de l'alcool tertiaire presque pur. Il y en avait 15 g.

Il restait dans le ballon 5 g. d'un liquide jaune, sirupeux, sans odeur bien accusée, distillant aux environs de 100° sous 5 mm., sans point fixe bien marqué. Ce pro-

duit n'a donné aucune des réactions caractéristiques des aldéhydes.

Une analyse de ce produit a montré qu'on se trouvait vraisemblablement en présence d'un mélange. On peut rapprocher ce résultat d'un autre qui a déjà été constaté : quand on fait réagir à chaud une solution de soude sur l' α bromoisobutylaldéhyde, on obtient une huile épaisse à laquelle il est difficile de donner une composition déterminée (1).

D'autre part, il a été impossible de retirer de la solution aqueuse épuisée à l'éther, soit par entraînement, soit par distillation fractionnée, un corps se rapprochant de l'aldéhyde alcool $(C^2H^5)^2 : C(OH).CHO$.

De nombreux autres essais d'hydrolyse ont été opérés en tubes scellés en faisant varier la température, la durée du chauffage et l'agent de la réaction (on a employé successivement le carbonate de sodium, l'oxyde de plomb, l'eau). Ces essais n'ont pas donné non plus de résultats positifs.

Préparation de l'aldéhyde alcool



Cet aldéhyde alcool n'avait pas encore été préparé. Seul l'acide qui lui correspond $(C^2H^5)^2 : C(OH).CO^2H$ est connu.

L'expérience a été conduite de la même manière que la précédente. Les proportions ont été les suivantes :

$(C^2H^5)^2 : C(OH).CHCl^2$	72 g.
CO^2Ca	50 g.
H^2O	300 cm^3 .

(1) FRANKE, *Monats. für. prakt. Chem.*, t. 21, p. 213; 1900.

Les trois substances ont été placées dans un ballon d'un litre surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à dégagement pour recueillir le gaz carbonique.

Au bout de trente-six heures d'ébullition au bain de sable, il s'était dégagé 3 l. 900 de CO_2 . Le dégagement d'anhydride carbonique devenant à ce moment très lent, le chauffage a été arrêté.

Après refroidissement, le carbonate de calcium a été filtré et le précipité lavé sur filtre avec un peu d'éther. La solution restante a été épuisée trois fois à l'éther (au total 250 cm^3). L'éther a été séché sur du sulfate de sodium anhydre.

Après plusieurs rectifications de la liqueur restante, après départ de l'éther, on a obtenu :

1° 15 g. d'un liquide jaune assez dense, possédant une odeur menthée très forte et bouillant à 55° - 57° sous 15 mm. Ce liquide contenait encore un peu de chlore ;

2° 25 g. d'un liquide, qu'un dosage de chlore a permis de reconnaître comme de l'alcool tertiaire impur ;

3° Quelques grammes enfin d'un produit huileux à point d'ébullition très élevé.

Des expériences successives, plus ou moins prolongées, ont montré qu'il était quasi impossible de ne pas obtenir à la fois ces trois produits si l'on veut avoir le premier.

Si l'on pousse la réaction à l'extrême, on n'obtient plus que le produit final, à point d'ébullition très élevé (autour de 110° sous 3 mm.). Il ne donne aucune des réactions caractéristiques de la fonction aldéhyde et se rapproche, par son point d'ébullition, son aspect et son odeur, du produit que l'on obtient en traitant brutalement l'alcool tertiaire par la soude alcoolique.

Le produit, isolé au début de la distillation, réduit

très facilement une solution de nitrate d'argent ammoniacal, avec formation d'un miroir d'argent, mais même après plusieurs rectifications il n'est pas entièrement exempt de chlore et je me suis borné à justifier sa fonction aldéhydique.

Si l'on fait arriver un courant sec de gaz ammoniac dans une solution de ce produit dans l'éther absolu, on constate l'apparition d'un précipité blanc et floconneux qui, au bout de quelque temps, se dissout.

Avec le mélange habituel de chlorhydrate de semicarbazide, d'acétate de potassium, d'eau et d'alcool, on obtient presque immédiatement un abondant précipité blanc cristallisé.

Le dosage de l'azote dans ce précipité montre bien qu'on se trouve en présence de la semicarbazone du corps $(C^2H^5)^2 : C(OH).CHO$. Il a été effectué par la méthode de DUMAS et il a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1581; volume d'azote 33 cm^3 2; hauteur barométrique 765 mm; température 16° ; N % 24,47.

Calculé pour $C_7H^{15}O^2N^3$: N % 24,22.

Cette semicarbazone fond à 204° - 205° .

L'acide $(C^2H^5)^2 : C(OH).CO^2H$ correspondant à l'aldéhyde alcool ainsi préparé est connu. Il a été obtenu notamment par copulation de l'iodure d'éthylmagnésium et du chlorure d'éthoxalyle $COCl.CO^2C^2H^5$ (1).

C'est un solide qui fond à 80° , peut se sublimer à 50° et qui, si l'on essaie de le distiller, se décompose en donnant comme produits principaux de la diéthylcétone et de l'acide éthylcrotonique.

(1) E. BLAISE, *Ann. de Chim.*, 8^e série, t. 11, p. 120; 1907.

J'ai essayé de l'obtenir à partir de l'aldéhyde en utilisant un assez grand nombre de procédés : au moyen de l'oxyde d'argent ⁽¹⁾, de l'oxydation nitrique, par le mélange chromique ou l'oxyde de mercure. Aucun de ces procédés n'a donné le résultat attendu. La difficulté des expériences m'a empêché d'aller plus loin.

Le résultat obtenu à la suite de ces deux expériences est donc le suivant : avec le diméthylchlorométhylcarbinol, on obtient par l'action des bases en milieu aqueux, non point l'aldéhyde cherché, mais un corps impur à très haut point d'ébullition. Avec le diéthylchlorométhylcarbinol, on n'obtient, avec de grandes difficultés et au prix d'une longue préparation, qu'un produit impur, de purification difficile et avec un rendement médiocre.

Ceci peut provenir du fait que, partant de composés dichlorés aldéhydiques, on est obligé d'effectuer la réaction en milieu alcalin, lequel milieu constitue un élément de choix pour la polymérisation des aldéhydes. Et ce fait expliquerait particulièrement que, lorsqu'on applique la réaction au diméthylchlorométhylcarbinol, on n'obtient jamais, quelles que soient les conditions de l'expérience, que des produits de polymérisation à point d'ébullition élevé.

Il pouvait donc paraître intéressant de chercher des conditions de réaction telles qu'on puisse obtenir ces aldéhydes alcools en milieu neutre ou acide, c'est-à-dire peu favorable à la polymérisation.

C'est cette idée qui m'a conduit à chercher la préparation de ces corps à partir des alcools tertiaires diéthoxylés $RR : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$.

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, [4], t. 5. p. 879; 1909.

CHAPITRE II

Préparation des aldéhydes alcools à partir des alcools tertiaires diéthoxylés.

Les essais ont porté sur quatre des alcools dont la préparation a été indiquée dans la partie précédente : le diméthyl-diéthoxyméthylcarbinol, le diéthyl-, le dipropyl- et le dibutyl-diéthoxyméthylcarbinol.

L'agent de l'hydrolyse a été, dans les quatre cas, l'acide chlorhydrique. A la suite d'essais préliminaires, on a pu constater qu'un des alcools tertiaires précédents, mis en présence à la température ordinaire d'une solution d'acide chlorhydrique au 1/10^e ne présente, au bout de trois jours, aucune trace appréciable de réaction. Si l'on fait varier la concentration on constate qu'avec de l'acide chlorhydrique au 1/2 il suffit de vingt-quatre heures pour avoir une réaction totale. De même, si on chauffe, on constate presque immédiatement une réaction. Dans ces conditions, les essais ont été conduits de deux façons différentes : à froid avec de l'acide chlorhydrique concentré, à chaud avec de l'acide étendu. Les résultats ont été très différents dans les deux cas.

Hydrolyse de $(\text{CH}_3)_2 : \text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

1^o Par *ClH* relativement concentré et à froid. — On a mis en présence dans un ballon de 100 cm³ 10 g. d'alcool

tertiaire et un mélange de 2 cm³ 5 d'acide chlorhydrique concentré, dans son volume d'eau. L'alcool se dissout immédiatement et la solution reste limpide; il ne se produit aucun dégagement apparent de chaleur.

On abandonne vingt-quatre heures. Après ce temps la solution incolore a été épuisée par 100 cm³ d'éther; celui-ci a été lavé avec une solution de carbonate de sodium à 2 % pour éliminer l'acide chlorhydrique entraîné. On a ensuite chassé l'éther au bain-marie et distillé sous vide.

Vers 105° sous 12 mm. il distille 5 g. d'une liqueur incolore, sirupeuse; il reste dans le ballon 1 g. environ d'un liquide jaune foncé. Le distillat, placé au sein d'un mélange réfrigérant à — 15° ne cristallise pas; si on le met en présence du mélange habituel de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium, on ne constate après une nuit que l'apparition d'un précipité absolument négligeable.

Un deuxième essai d'hydrolyse effectué dans les mêmes conditions, mais abandonné douze heures au lieu de vingt-quatre a donné exactement les mêmes résultats.

Le corps ainsi obtenu a été analysé et cette analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0,2682; CO² 0,5793 ; C % 58,61 ; H²O 0,2336 ;
H % 9,74; O par différence 31,65 %.

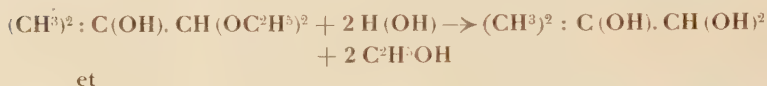
Le corps obtenu peut donc être représenté par la formule C⁵H¹⁰O² qui contient :

C % 58,81; H % 9,80; O % 31,37.

Or, l'aldéhyde alcool, polymérisé ou non, auquel on

pouvait s'attendre, a pour formule $C^4H^8O^2$. C'est d'ailleurs à l'état polymère un solide cristallisé et, comme on l'a vu, le corps qui a été obtenu ne se prend pas en masse même lorsqu'on le place dans un mélange réfrigérant.

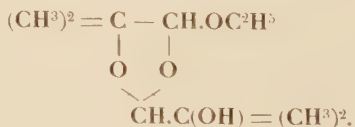
La réaction qui aurait dû donner cet aldéhyde est la suivante :



Pour avoir un corps en C^{10} il faut condenser deux molécules en C^4 et ajouter une molécule en C^2 qui ne peut provenir que de l'alcool. On peut donc supposer que la réaction s'effectue de la façon suivante : dans une première phase, il se forme le semi-acétal



qui donne ensuite l'aldéhyde alcool $(CH^3)^2 : C(OH).CHO$. mais, à mesure que celui-ci se forme il réagit sur la partie demeurée encore dans l'état intermédiaire et l'on a, par élimination d'eau entre les deux molécules le produit final :



qui a bien pour formule $C^{10}H^{20}O^4$ ou $(C^5H^{10}O^2)^2$. De plus, la formule de ce corps de condensation explique à la

fois le haut point d'ébullition et la non formation d'une semicarbazone.

Une deuxième analyse a d'ailleurs confirmé les résultats de la première. Elle a donné :

Substance : 0,2716; H²O 0,2383; H % 9,81; CO² 0,5825; C % 58,49.

On peut, d'autre part, faire la remarque suivante : quand on fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans un alcool tertiaire, on obtient quantitativement l'éther chlorhydrique de cet alcool. L'opération précédente ayant été effectuée en milieu aqueux les conditions sont différentes, mais il se pourrait cependant que l'on eut, au moins comme impureté, une certaine proportion d'éther chlorhydrique. Cela se vérifie en effet. Si l'on traite le produit que l'on a obtenu dans la réaction précédente, par la potasse alcoolique, et ensuite par le nitrate d'argent on constate la présence de chlore : 2 dg. du produit, après ce traitement donnent un louche bien net, mais trop peu important pour permettre un dosage.

2^o *Hydrolyse par ClH dilué et à chaud.* — On a introduit dans un ballon 20 g. d'alcool tertiaire et un mélange constitué par 5 g. d'acide chlorhydrique concentré et 40 g. d'eau. L'alcool se dissout rapidement. On a fait bouillir la solution pendant cinq heures au bain de sable; elle brunit assez fortement, mais reste limpide.

Après épuisement à l'éther, on a obtenu 2 g. d'un produit jaune, à peu près inodore, bouillant autour de 110° sous 13 mm. Le produit principal de la réaction est donc resté dans la solution aqueuse.

On a redistillé celle-ci avec une colonne Crismer de 20 cm. On a constitué ainsi quatre fractions ; la première

était incolore et les trois autres de plus en plus foncées ; le thermomètre était monté sans marquer de palier de 96° à 120°.

Ces quatre fractions ont été épuisées chacune par une quantité importante d'éther (deux fois leur volume). On a ainsi pu récupérer 1 g. du liquide jaune déjà cité.

L'épuisement s'étant révélé comme à peu près négatif on a essayé d'isoler l'aldéhyde présumé à l'état de semicarbazone à partir de la solution aqueuse. Le résultat a été absolument nul.

Hydrolyse de $(C^2H^5)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$

L'opération a été effectuée dans les mêmes conditions qu'avec l'alcool précédent, c'est-à-dire par l'intermédiaire de l'acide chlorhydrique relativement concentré, à froid, et dilué à chaud :

1° *Hydrolyse par ClH concentré à froid.* — On a placé dans un ballon de 250 cm³ 9 g. d'alcool tertiaire, 6 g. d'eau et 7 g. d'acide chlorhydrique concentré. L'alcool tertiaire se dissout immédiatement dans l'eau acidulée sans aucun dégagement de chaleur et la liqueur reste limpide. Au bout d'un quart d'heure, à peu près, le mélange tiédit légèrement et le liquide se trouble brusquement.

Après deux heures, le liquide a été épuisé à l'éther après avoir été étendu à 100 cm³ par de l'eau ; l'éther a été séché sur SO^4Na^2 et chassé par distillation au bain-marie.

Le résidu a été distillé sous vide. Il est passé vers 30-35° sous 10 mm. un liquide incolore, ayant une odeur

forte, visiblement de l'alcool tertiaire initial fortement impur (2 g. environ).

A 114-115° sous 6 mm., il est passé 5 g. d'une huile incolore, assez peu mobile.

Le premier produit ne présente aucune propriété aldéhydique; il n'est pas réducteur et ne donne pas de semicarbazone. Au contraire, le produit huileux distillant à 114-115° sous 6 mm. est doué de propriétés réductrices très prononcées; il réduit immédiatement à l'ébullition le nitrate d'argent ammoniacal avec formation d'un miroir d'argent; cependant il ne donne pas de semicarbazone. Il contient du chlore à l'état de traces.

Une analyse a donné les résultats suivants :

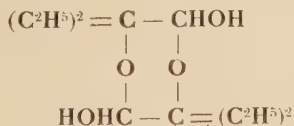
I. Substance : 0,2106; CO² 0,4770; C % 61,77; H²O 0,1881; H % 9,92.

II. Substance : 0,1726; CO² 0,3900; C % 61,62.

Calculé pour C⁶H¹²O² : C % 62,06; H % 10,30.

Etant donné le haut point d'ébullition et le pouvoir réducteur excepté, l'absence des propriétés caractérisant les aldéhydes, il est fort probable qu'on se trouve en présence d'une forme polymère du corps cherché.

Il est possible, par exemple, qu'on soit en présence d'un corps à fonction oxyde d'éthylène, qui par doublement de sa formule donne :



2° *Hydrolyse par ClH dilué à chaud.* — Dans un ballon d'un litre, on a introduit 50 g. d'alcool tertiaire et 600 cm³ d'acide chlorhydrique normal. Le contenu du ballon a été porté pendant deux heures à l'ébullition au

bain de sable. L'huile surnageante se dissout peu à peu ; au bout des deux heures la solution est limpide et a pris une légère couleur jaune.

On épuise alors par 200 cm³ d'éther ; on neutralise la solution étherée par une solution de carbonate de sodium à 2 %, on sèche sur SO⁴Na², on chasse l'éther et on distille.

Il distille de 58 à 64° sous 15 mm. une liqueur jaune d'odeur forte. Le thermomètre ne marque aucun palier. Si cependant on fractionne de deux en deux degrés et si l'on essaie chaque fraction par un mélange pour semicarbazone on constate que les trois portions donnent presque immédiatement un produit blanc, cristallisé, qui a pour point de fusion 204-205°. C'est exactement le même point de fusion que celui de la semicarbazone de l'aldéhyde alcool (C²H⁵)² : C(OH).CHO obtenu à partir de l'alcool dichloré (C²H⁵) : C(OH).CHCl². Les deux produits, mélangés, fondent également 204-205°, ce qui démontre leur identité.

L'odeur du produit distillant entre 58° et 64° rappelle d'ailleurs fortement celle de l'aldéhyde alcool déjà préparé.

Le rendement, mais ici il est difficile d'en parler, puisqu'on n'obtient qu'un produit impur, est de 65 %.

Un essai au nitrate d'argent a montré que le chlore existait dans le produit à l'état de traces, à peine sensibles dans la portion distillant à 62-64° sous 15 mm. et un peu plus importantes dans la portion 64-66°.

Hydrolyse de (C³H⁷)² : C(OH).CH(OC²H⁵)²

Etant donné que le dipropyldiéthoxyméthylcarbinol peut être obtenu à partir du diéthoxyacétate d'éthyle avec

un rendement convenable, il m'a paru intéressant d'essayer aussi sur lui l'action de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse.

Dans un flacon de 100 cm³, on a mis :

(C ³ H ⁷) ² : C(OH).CH(OC ² H ⁵) ² . . .	7 g.
ClH concentré.	2 cm ³ 5.
H ² O	2 cm ³ 5.

Si l'on agite, l'alcool se dissout presque immédiatement et la solution reste limpide. Après une nuit, on a constaté la présence de deux couches : une couche inférieure aqueuse et une couche supérieure constituée par le produit de la réaction en surfusion. En effet, dès qu'on agite le flacon, cette dernière couche se prend en une masse solide, qui d'ailleurs se désagrège assez facilement. On filtre et on obtient 3 g, d'un solide blanc, huileux.

Le lavage est difficile, car le solide en question se laisse difficilement mouiller par l'eau. Il retient par interposition, de l'eau, de l'acide chlorhydrique et un autre liquide qui tâche le papier et qui est probablement de l'alcool tertiaire non attaqué.

Il faut environ 500 cm³ d'eau de lavage pour éliminer les dernières traces d'acide chlorhydrique.

Le solide est ensuite pressé entre des doubles de papier filtre et on le débarrasse ainsi de la matière huileuse qui l'imprègne. On le fait ensuite recristalliser dans l'éther et il se présente alors sous la forme de fines aiguilles de point de fusion $f = 87^{\circ}$.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

- I. Substance : 0,1152; H²O 0,1158; H % 11,24; CO² 0,2865; C % 67,82.
- II. Substance : 0,1248; H²O 0,1254; H % 11,24; CO² 0,3094; C % 67,60.

Or, pour l'aldéhyde alcool $C^8H^{16}O^2$ les proportions de carbone et d'hydrogène sont :

$$C \% 66,66; H \% 11,11$$

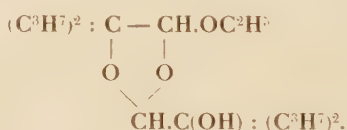
c'est-à-dire incompatibles avec les résultats de l'analyse.

Si on considère la réaction déjà envisagée avec le composé méthylé elle donnerait le corps $C^{18}H^{36}O^4$ qui contient :

$$C \% 68,35; H \% 11,39$$

c'est-à-dire des résultats en rapport avec l'analyse effectuée.

Le corps produit n'a d'ailleurs pas de propriétés réductrices et ne donne pas de semicarbazone. Il répond vraisemblablement à la formule :



Cette réaction corrobore donc celle qui a été obtenue à partir du diméthyl-diétoxy-méthylecarbinol.

Hydrolyse de $(C^3H^7)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$

On a placé dans un flacon de 100 cm^3 , 7 g. d'alcool tertiaire et 7 g. d'acide chlorhydrique étendu à 50 %.

Malgré l'agitation le mélange ne devient pas homogène. L'ensemble a donc été agité mécaniquement pendant deux heures. Il présentait à ce moment l'aspect d'une émulsion. On l'a alors abandonné une nuit.

Le lendemain, il offrait l'aspect suivant : une couche

aqueuse inférieure et une croûte solide blanche représentant le produit de la réaction. Cette croûte a été brisée et le produit filtré. Il a fallu 500 cm^3 d'eau pour éliminer tout l'acide chlorhydrique absorbé.

La solution aqueuse, épuisée à l'éther n'a donné qu'une quantité absolument insignifiante du produit solide.

Ce corps, comme le précédent, a été longuement pressé entre des doubles de papier filtre, jusqu'à ce qu'il ne tache plus le papier. On l'a ensuite fait cristalliser dans une solution de ligroïne. Il est, en effet, extrêmement soluble dans l'alcool ou l'éther, de telle sorte qu'il ne cristallise, à partir de telles solutions que lorsque la concentration est très forte et que le liquide est arrivé à consistance sirupeuse. Par suite, on obtient une masse solide compacte qui, concassée ne présente pas l'aspect cristallin, même au microscope. Pour l'obtenir cristallisé il faut opérer de la manière suivante : on reprend la masse solide par une quantité de ligroïne insuffisante pour la dissoudre. On obtient donc une solution saturée de ligroïne surnageant un solide pulvérulent. On laisse reposer une nuit et le lendemain on constate que l'aspect est resté semblable avec cette différence que le solide occupant le fond du récipient est entièrement sous forme cristalline. Cela provient sans doute du fait qu'il existe deux formes du corps, l'une moins soluble qui est la forme cristalline, l'autre plus soluble qui est la forme amorphe.

Le solide blanc possédait au début une forte odeur de pomme ; après ce traitement il est complètement inodore et se présente sous la forme d'aiguilles blanches très fines $f = 90^\circ\text{-}91^\circ$.

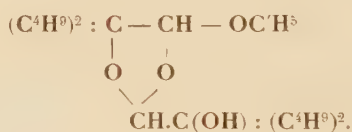
Une analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1661; CO^2 0,4336; C % 71,16; H^2O 0,1739;
H % 11,70; O par différence 17,14 %.

Ce corps répondrait donc à la formule $\text{C}^{22}\text{H}^{44}\text{O}^4$; or, le corps qui aurait dû se former est $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}^2$, qui contient :

C % 69,76; H % 11,62; O % 18,60.

Si l'on suppose, comme précédemment, qu'une molécule d'aldéhyde alcool, déjà formée, a réagi sur une molécule de semi acétal avec élimination de H^2O , on arrive au corps



$\text{C}^{22}\text{H}^{44}\text{O}^4$ qui contient :

C % 70,96; H % 11,82; O % 17,22

ce qui correspond parfaitement à l'analyse faite.

D'ailleurs la moyenne de trois combustions opérées sur le même corps donne :

C % 71,12; H % 11,61; O % 17,27

proportions qui correspondent mieux encore à la formule établie.

Une cryoscopie dans le benzène a donné les résultats suivants :

I. Substance : 0,3047; benzène 35 g. 6: Δt 0°12; poids moléculaire correspondant 352.

II. Substance : 0,3494; benzène 35 g.; Δt 0°12; poids moléculaire correspondant 407.

Calculé pour $C^{22}H^{44}O^4$: 372.

Ces expériences établissent donc le fait suivant : l'hydrolyse par ClH des alcools tertiaires diéthoxylés $(CH^3)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$, $(C^3H^7)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$ et $(C^4H^9)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$ fournit, non pas l'aldéhyde alcool, mais une combinaison entre le semi acétal et cet aldéhyde alcool, c'est-à-dire le produit d'une réaction incomplète.

La réaction produite est incomplète, non pas à cause d'un manque de temps, mais parce que le corps formé est insoluble. Si, en effet, on abandonne le solide 4 jours au lieu de vingt-quatre heures dans la solution chlorhydrique, il ne subit aucune transformation. Si on remplace l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, à concentration équivalente, la réaction reste la même.

Si on met le solide formé en présence de chlorhydrate de semicarbazide et qu'on chauffe après avoir ajouté une quantité d'alcool suffisante pour obtenir la solubilisation totale, on constate qu'il se forme un précipité insignifiant. Avec le mélange pour semicarbazones et à froid, il ne se produit rien.

J'ai pensé, dans ces conditions, que pour obtenir l'aldéhyde alcool il était nécessaire de l'isoler, dès sa formation, du milieu où il prenait naissance. Je suis ainsi arrivé à préparer l'aldéhyde $(C^4H^9)^2 : C(OH).CHO$ en opérant de la façon suivante :

0 g. 9 du corps solide obtenu dans la réaction précédente ont été introduits dans un ballon de 100 cm^3 avec 2 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et 20 cm^3 d'eau. On a chauffé jusqu'à l'ébullition, au bain de sable, le

ballon qui avait été surmonté d'un tube coudé et d'un réfrigérant descendant.

L'eau distillée entraînait avec elle un corps huileux incolore, plus léger qu'elle. Ce corps, dont le poids était 0 g. 700, est resté fluide.

Si on le met en présence du mélange pour semicarbazones il donne immédiatement un important précipité. Ce précipité, filtré et lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, constitue un solide cristallisé fondant à 141°-142°.

On peut d'ailleurs remplacer dans la réaction précédente l'acide chlorhydrique par l'acide oxalique; on obtient des résultats équivalents.

Une analyse de la semicarbazone par la méthode de Dumas a donné les résultats suivants :

Substance : 0,1460; volume d'azote 23 cm^3 2; température 14°; hauteur barométrique 757 mm . 5; N $\frac{0}{0}$ 18,54.

Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{23}\text{O}^2\text{N}^3$: N $\frac{0}{0}$ 18,42.

Dans une deuxième expérience on a essayé de caractériser directement l'aldéhyde alcool $(\text{C}^2\text{H}^3)^2 : \text{COH}.\text{CHO}$. On est parti de 60 g. d'alcool tertiaire qui, mis en présence de 50 cm^3 d'acide chlorhydrique et de 50 cm^3 d'eau ont donné, dans les mêmes conditions, après filtration, lavage à l'eau et essorage 47 g. du solide $\text{C}^{22}\text{H}^{44}\text{O}^4$.

Ce solide blanc a été pressé entre des doubles de papier filtre jusqu'à ce qu'il ne tache plus le papier. On l'a fait ensuite recristalliser dans la ligroïne et on a ainsi obtenu 36 g. de cristaux.

Le produit a été ensuite distillé avec 300 cm^3 d'eau et 30 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. On a obtenu comme distillat une solution aqueuse, que surnageait un liquide huileux, incolore au début, légèrement coloré en jaune vers la fin.

Ce produit a été décanté, séché sur sulfate de sodium anhydre et distillé. Il passe en totalité entre 94° et 97° sous 6 mm., sous forme d'un liquide assez épais, légèrement coloré en jaune verdâtre et très odorant. Son poids était de 28 g.

Le rendement est ainsi de 84 % à partir de la combinaison solide et de 67 % à partir de l'alcool tertiaire.

Ce corps a pour densité à 0° 0,9207 ; à 22° 0,9040. Son indice de réfraction, à la même température, est 1,43790. On a donc

$$R_M = 49.93.$$

Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$ 49,916.

La correspondance est donc très bonne.

Une analyse a donné le résultat suivant :

Substance : 0,2377 ; CO^2 0,6045 ; C $\frac{\text{p}}{\text{o}}$ 69,41 ; H^2O 0,2364 ; H $\frac{\text{p}}{\text{o}}$ 11,15.

Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$: C $\frac{\text{p}}{\text{o}}$ 69,76 ; H $\frac{\text{p}}{\text{o}}$ 11,62.

Une cryoscopie dans le benzène a donné les résultats suivants :

Substance : 0,3368 ; benzène 36 g. 4 ; Δt $0^{\circ}26$; poids moléculaire correspondant 174.

Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$ 172.

CHAPITRE III

Préparation directe de quelques dérivés aldéhydiques à partir des alcools tertiaires



La préparation des aldéhydes alcools $RR : C(OH).CHO$ à partir des alcools dichlorés $RR : C(OH).CHCl^2$ ou diéthoxylés $RR : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$ s'étant avérée comme assez difficile, il m'a paru intéressant de chercher à obtenir directement, sans passer par l'intermédiaire visible de ces aldéhydes, certains dérivés que l'on pourrait normalement préparer à partir de ceux-ci et, en particulier, les semicarbazones.

Si l'on fait, en effet, réagir directement l'acide chlorhydrique sur les acétals $RR : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$, on obtient généralement des produits de polymérisation. Si on fait réagir sur eux simplement du chlorhydrate de semicarbazide, l'acide chlorhydrique contenu dans la molécule peut servir d'agent hydrolysant et la base peut réagir sur l'aldéhyde à l'état naissant.

Les résultats ont été positifs, surtout avec le diéthyl-diéthoxyméthylcarbinol : c'est pourquoi je les exposerai tout d'abord. Avec les autres alcools tertiaires on obtient aussi des semicarbazones, mais avec un rendement très faible et dans des conditions de pureté peu satisfaisantes.

**Action du chlorhydrate de semicarbazide
sur le diéthyl-diéthoxyméthylcarbinol**

Si l'on met en présence, à froid, le chlorhydrate de semicarbazide, en solution aqueuse concentrée et le diéthyl-diéthoxyméthylcarbinol, il ne se produit aucune réaction visible. Si l'on agite et qu'on laisse reposer, on observe deux couches parfaitement limpides : la solution aqueuse et l'alcool tertiaire ; si même on abandonne plusieurs jours l'aspect ne change pas.

Mais, si l'on chauffe quelques instants à l'ébullition, on constate que bientôt la solution se trouble, puis redevient limpide et homogène. Au refroidissement, il précipite un corps blanc cristallisé.

Pour effectuer l'opération on a introduit dans un ballon de 50 cm³, 4 g. de diéthyl-diéthoxyméthylcarbinol et 5 g. de chlorhydrate de semicarbazide dissous dans 10 cm³ d'eau. On a chauffé comme il a été indiqué et, après filtration, lavage à l'eau, à l'alcool et à l'éther on a obtenu un solide blanc qui, après recristallisation dans l'alcool absolu (où d'ailleurs il est très peu soluble) se présente sous la forme d'aiguilles microscopiques très allongées.

Il a pour point de fusion 204°-205°. Si on le mélange à la semicarbazone produite à partir de l'aldéhyde alcool (C^2H^5)₂:C(OH).CHO on constate que le mélange a encore pour point de fusion instantanée 204°-205°, ce qui démontre bien l'identité des deux produits.

Le rendement de l'opération n'est acceptable que si l'on emploie un grand excès de chlorhydrate de semicarbazide ; on arrive ainsi dans l'expérience précédente à

obtenir 1 g. 5 de semicarbazone, à partir de 4 g. d'alcool tertiaire. Le rendement est donc de 30 %.

Si, d'ailleurs, après avoir filtré, on ajoute dans la liqueur claire une nouvelle quantité de chlorhydrate et qu'on essaie de recommencer l'opération il ne se dépose plus rien.

Si, d'autre part, dans la première expérience, on n'emploie que 2 g. 5 de chlorhydrate au lieu de 5 g. on n'obtient que 0 g. 8 de semicarbazone.

On a essayé, à partir de cette semicarbazone ainsi préparée d'obtenir de nouveau l'aldéhyde alcool $(C^2H^5)^2 : C(OH).CHO$.

On a donc placé dans un ballon de 100 cm^3 , 7 g. de semicarbazone et 7 g. d'acide oxalique dissous dans 25 cm^3 d'eau; le ballon, surmonté par un tube coudé, communiquant avec un réfrigérant descendant a été chauffé par l'intermédiaire d'un bain de sable pour éviter les surchauffes locales.

On a ainsi recueilli un liquide trouble qui s'est bientôt divisé en deux couches, une couche inférieure aqueuse, incolore et une couche supérieure jaunâtre. On a décanté, remis la solution aqueuse dans le ballon où il restait encore du solide et recommencé l'opération. Après trois distillations, ce qui demande deux heures environ, l'opération est terminée; la semicarbazone a complètement disparu et on a recueilli 4 g. environ du liquide jaune clair.

La solution aqueuse a été épuisée à l'éther, on a séché sur sulfate de sodium, chassé l'éther et distillé sous vide. On a ainsi obtenu 3 g. 5 d'un liquide incolore, d'odeur forte, rappelant celle de l'aldéhyde alcool



mais distillant à 23°-26° sous 13 mm. Si on le met en présence d'un mélange pour semicarbazones, on constate qu'il se forme immédiatement un abondant précipité. Ce solide filtré, lavé à l'eau, à l'éther et séché fond à 210°.

Le produit obtenu dans la réaction paraît donc être différent de celui qui résultait de l'action du carbonate de calcium sur le diéthylidichlorométhylcarbinol ; il bout en effet à 23°-26° sous 13 mm. tandis que le premier distillait à 55° sous la même pression ; il donne une semicarbazone qui fond à 210° au lieu de 204°-205°, enfin il donne une oxime solide, bien cristallisée, qui fond à 62°, tandis que pour l'aldéhyde alcool ce composé est liquide.

Divers essais ont donné lieu de penser qu'on se trouvait en présence de l'aldéhyde éthylénique $C^6H^{10}O$ dérivée de l'aldéhyde alcool $C^6H^{12}O^2$ par perte d'une molécule d'eau.

Une analyse a donné les résultats suivants :

Substance 0,1777 ; CO^2 0,4729 ; C % 73,51 ; H^2O 0,1445 ; H % 9,06.

Calculé pour $C^6H^{12}O^2$: C % 62,06 ; H % 10,34 ;

pour $C^6H^{10}O$: C % 73,47 ; H % 10,20.

L'oxime, très soluble dans l'éther, relativement soluble dans l'eau et volatile sous vide, peut difficilement être amenée à l'état de pureté absolue. Elle a cependant été analysée :

Substance 0,1563 ; CO^2 0,3763 ; C % 65,64 ; H^2O 0,1403 ; H % 10,03.

Calculé pour $C^6H^{13}O^2N$: C % 54,96 ; H % 9,92 ;

pour $C^6H^{11}ON$: C % 63,71 ; H % 9,73.

Un dosage d'azote par la méthode de Dumas a donné les résultats suivants :

Substance : 0,2124 ; volume d'azote 23 cm^3 6 ; température 17° ; hauteur barométrique 757 mm 5 ; N % 12,73.

Calculé pour $C^6H^{11}ON$: N % 12,39.

**Préparation de la semicarbazone
correspondant au diméthyl-diéthoxyméthylcarbinol**

On a introduit dans un ballon de 100 cm^3 , 7 g. de chlorhydrate de semicarbazide, 20 cm^3 d'eau et 5 g. d'alcool tertiaire. L'ensemble a été chauffé au bain de sable après adjonction d'un réfrigérant ascendant. Au bout de quatre heures de chauffage, on a constaté la présence d'un précipité qui a été recueilli sur filtre; un chauffage ultérieur n'a plus donné lieu à aucun précipité.

Le solide obtenu est jaune et des lavages à l'eau, l'alcool, l'éther, même une recristallisation dans l'alcool ne parviennent pas à le décolorer.

Le poids total de la matière ainsi formée est de 1 g. 5 ; elle est visiblement impure.

Avec l'alcool tertiaire $(\text{C}^3\text{H}_7)^2 : \text{C}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5)^2$, on obtient dans les mêmes conditions et avec un rendement aussi faible une poudre brun clair que des cristallisations répétées dans l'alcool n'arrivent pas à décolorer; la majeure partie de l'alcool tertiaire se résinifie.

En faisant bouillir pendant deux heures au reflux un mélange composé de 5 g. de chlorhydrate de semicarbazide, de 20 cm^3 d'eau et de 3 g. de dibutyl-diéthoxyméthylcarbinol, on n'a pu recueillir que 0 g. 2 d'un corps blanc cristallisé.

Si l'on continue à chauffer, le reste de la matière se résinifie peu à peu et finit par former à la surface du liquide une couche pâteuse, rouge, collant aux parois.

Après lavage à l'eau, à l'alcool et à l'éther, les cristaux blancs obtenus fondent à 280° - 282° , avec décomposition, semble-t-il.

Ce point de fusion se rapproche beaucoup de celui de l'hydrazodicarbonamide, produit de décomposition normal de la semicarbazide. D'autre part, il diffère énormément de celui de la semicarbazone déjà obtenue à partir de l'aldéhyde alcool $(C^4H^9)^2 : C(OH).CHO$. Il faut donc penser que, dans cette réaction, la décomposition atteint même la semicarbazide.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'ACTION DE QUELQUES BASES ORGANIQUES SUR LES ALCOOLS TERTIAIRES DICHLORÉS



Les amino-alcools sont des corps particulièrement intéressants, non seulement au point de vue purement chimique, mais aussi au point de vue physiologique, puisque certains d'entre eux constituent des principes assez actifs de l'économie animale.

D'autre part, ainsi qu'on l'a montré dans la première partie de ce travail, les alcools tertiaires dichlorés sont assez sensibles à l'action des bases minérales en milieu aqueux. Il m'a paru intéressant de comparer cette action à celle que pourraient avoir sur eux les bases organiques en milieu anhydre.

Les possibilités de réaction sont, en effet, très variées. La réaction prépondérante peut consister, soit dans une déshydratation, soit dans l'apparition de bases de formule $\text{RR} : \text{C}(\text{OH})\text{.CH}(\text{NR}_1\text{R}_2)_2$, soit dans une combinaison de ces deux réactions. Enfin, les bases du type précédent, c'est-à-dire possédant deux radicaux aminés attachés au même atome de carbone étant des corps peu stables, on peut s'attendre à des produits de polymérisation avec

élimination de NH_3 ou d'une molécule d'amine secondaire ou tertiaire.

J'ai borné mon travail aux deux premiers alcools de la série, le diméthylchlorométhylcarbinol et le diéthylchlorométhylcarbinol; ce sont, en effet, les seuls que l'on puisse pratiquement obtenir avec un rendement satisfaisant et dans un état de pureté permettant l'étude d'une réaction. J'ai fait réagir avec eux l'ammoniaque, la monométhylamine, la diméthylamine et la triméthylamine, en solution soit dans l'alcool absolu, soit dans le benzène.

J'ai pu constater qu'au double point de vue de la facilité de la réaction et des produits obtenus, les résultats différaient profondément dans ces quatre cas.

Action de l'ammoniaque en solution alcoolique sur le diméthylchlorométhylcarbinol

La solution ammoniacale a été préparée en faisant arriver de l'ammoniaque liquide du commerce dans de l'alcool absolu dont le degré, pris à l'aéromètre de Gay-Lussac, était 99°8. Un flacon laveur contenant une solution de potasse caustique permettait de régler le débit. Dans ces conditions, la solution obtenue n'était pas rigoureusement anhydre. Un dosage alcalinimétrique a montré qu'elle était cinq fois normale.

On a alors placé dans deux tubes scellés 15 grammes d'alcool tertiaire et 56 cm^3 d'alcool ammoniacal 5N. Les deux tubes ont été chauffés dans un bain-marie maintenu à l'ébullition. Au bout d'une heure, le liquide incolore au début avait jauni légèrement et il s'était précipité un corps solide, cristallisé en larges lamelles qu'un dosage

de chlore a fait reconnaître pour du chlorhydrate d'ammoniaque. Le contenu des tubes a été décanté dans de nouveaux tubes et le précipité pesé. On a ensuite chauffé de nouveau pendant une heure et opéré de même; les résultats constatés ont été les suivants :

Au bout d'une heure, on obtient 3 g. 2 de chlorhydrate d'ammoniaque; au bout de deux heures 0 g. 5; au bout de quatre heures 0 g. 1, et après six heures 0 g. 1 à peine.

La réaction a été arrêtée à ce moment-là. Le liquide est devenu jaune foncé. Après avoir séparé le chlorhydrate d'ammoniaque déposé, on a précipité la partie qui était restée en solution par l'éther absolu (le chlorhydrate d'ammoniaque est soluble dans l'alcool absolu à 0,6 % environ). On a filtré de nouveau et lavé le précipité sur filtre avec de l'éther absolu.

Le mélange d'alcool et d'éther a été chassé ensuite par distillation au bain-marie sous la pression ordinaire. Dans une expérience antérieure, on avait chassé l'alcool sous pression réduite à une température inférieure à 30°; cette précaution s'est révélée par la suite plus nuisible qu'utile; on perd ainsi une partie du produit de la réaction.

L'alcool ainsi récupéré a été mis à bouillir au reflux pendant 15 minutes, de façon à le débarrasser complètement de l'ammoniaque. Traité ensuite par l'acide chlorhydrique et évaporé à sec, il ne laisse qu'une quantité infime du produit de la réaction. Cette opération est donc inutile.

Après le départ de l'alcool, il reste au fond du ballon une liqueur jaune présentant une odeur assez forte, du genre pyridique. On a repris ce liquide par 50 cm³ de ClH normal et épuisé ensuite à l'éther pour enlever les

produits non basiques. La liqueur limpide restant après cette opération a été neutralisée par 5 cm^3 de soude décanormale additionnée de 5 cm^3 d'eau, en refroidissant sous un courant d'eau. Elle se trouble aussitôt.

Si on épuise ce liquide par 100 cm^3 d'éther, on obtient une solution jaune qui, par distillation, ne donne qu'une quantité infime d'un produit incolore, distillant à $50^\circ\text{--}55^\circ$ sous 15 mm. et cristallisant au contact des parois froides de l'appareil. Ce faible rendement provient de ce que le produit de la réaction est extrêmement soluble dans l'eau. Le mode opératoire a donc été modifié de la façon suivante : au lieu d'épuiser à l'éther la solution alcaline trouble, on l'a distillée à feu nu, sous la pression ordinaire, à l'aide d'un ballon surmonté d'un tube coudé et d'un réfrigérant descendant. On a divisé le distillat en deux portions à peu près égales.

La première est un liquide légèrement jaunâtre et limpide. Quand on le reprend par l'acide chlorhydrique dilué, il devient violet vif. On évapore à sec au bain-marie le chlorhydrate obtenu ; on libère ensuite la base par addition d'un léger excès de soude décanormale étendue de son volume d'eau et on épuise par un volume d'éther égal à trois fois le volume de la solution. On sèche cet éther sur du sulfate de sodium et on le laisse évaporer spontanément dans un cristalliseur. On obtient ainsi $1\text{ g.}2$ d'un produit blanc, bien cristallisé, d'odeur assez forte rappelant un peu celle des bases pyridiques.

La deuxième portion donne lieu aux mêmes phénomènes ; les cristaux obtenus sont cependant légèrement colorés. Il y en a $2\text{ g.}5$.

Enfin, l'épuisement à l'éther de la solution restant dans le ballon fournit quelques cristaux, en quantité

insignifiante, baignant dans une huile rouge foncé qui, même abandonnée longtemps, refuse de cristalliser.

L'éther résultant de l'épuisement en liqueur acide de la solution après départ de l'alcool a donné 6 g. d'un liquide légèrement jaune qu'un dosage de chlore a permis de reconnaître pour de l'alcool tertiaire initial.

Ces 6 g. d'alcool tertiaire ont été remis en présence de 40 cm³ d'alcool ammoniacal et ont donné lieu à une nouvelle expérience conduite dans les mêmes conditions. On a obtenu ainsi, en plus, 3 g. de chlorhydrate d'ammoniaque et 1 g. 2 de la base.

Le rendement total est ainsi de 5 g., soit 66 %. Les cristaux obtenus sont extrêmement solubles dans presque tous les solvants : eau, alcool, éther, benzène, même dans l'éther de pétrole.

La solution aqueuse du corps est légèrement basique ; elle agit sur l'héliantine et pas sur la phénolphthaléine ; elle ne bleuit pas le tournesol.

Une solution diluée donne un précipité marron avec l'eau de brome et un précipité blanc abondant avec un volume égal de chlorure mercurique en solution saturée.

Etant donné l'extrême solubilité du produit, il est assez difficile de le purifier par recristallisation. En effet, quel que soit le solvant employé et quelle que soit la vitesse d'évaporation, la cristallisation ne commence que lorsque tout le solvant est chassé et l'on obtient une masse solide compacte.

La seule méthode ayant donné un bon résultat est celle qui consiste à opérer une sublimation du corps sous vide. En effet, ces cristaux sont aisément sublimables, même sous la pression ordinaire et à la température de 15°. Il a été constaté qu'un récipient renfermant le corps

sous forme d'une poudre jaunâtre donnait lieu à la formation sur ses parois de cristaux transparents, incolores, à faces très bien formées et qui grossissaient avec le temps.

On a donc opéré de la façon suivante : un ballon à col large et court a été surmonté d'un tube de 30 cm. de haut et de 15 mm. de diamètre. Ce tube a été lui-même entouré d'un deuxième tube plus large et l'intervalle entre les deux tubes a été rempli d'eau froide. L'extrémité supérieure du tube intérieur a été reliée à l'appareil à vide. Le chauffage a été opéré au bain d'huile. Vers 80° sous 15 mm., la sublimation commence et se poursuit assez rapidement. Après quinze minutes, l'ensemble est sublimé dans le haut du ballon et dans la partie inférieure du tube qui le surmonte. On arrête alors l'opération.

Le point de fusion du corps blanc obtenu est 83°-84°.

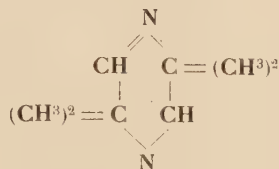
Un mémoire, récemment publié, m'a permis de fixer la composition de ce corps. Dans ce travail ⁽¹⁾ MM. James B. CONANT et John G. ASTON exposent les résultats de certaines expériences effectuées par eux et ayant principalement pour but l'oxydation de l'isobutylaldéhyde à l'état d'acide isobutyrique. L'agent d'oxydation choisi était le ferricyanure de potassium. La réaction ne fut pas du tout celle qui était attendue et ils obtinrent un corps qui présente une similitude très grande avec celui que j'ai préparé.

Les résultats de leurs expériences furent les suivants, tels qu'ils sont exposés par eux dans le mémoire :

L'isobutylaldéhyde est oxydé par le ferricyanure de potassium en solution diluée à 80°, la solution étant rendue alcaline par l'addition

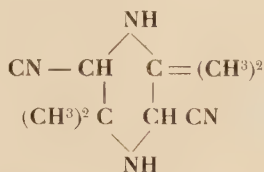
(1) James B. CONANT et John G. ASTON, *Am. Chem. Soc.*, vol. 50, n° 10; 1928.

lente de potasse. En solution diluée (à peu près 0,14 molécule par rapport à l'aldéhyde) le produit principal est la 2.2, 5.5, tétraméthyl-dihydropyrazine



Le rendement est, à peu près, 27 %. Il ne se produit pas d'acide isobutyrique.

Si l'on opère en solution plus concentrée, il se produit aussi la 2.2, 5.5 tétraméthyl-dicyanopipérazine



En solution, moyennement concentrée, le rendement total en pipérazine et dihydropyrazine arrive à peu près à 60 % de l'aldéhyde employé, mais il est difficile d'isoler la dihydropyrazine qui est souillée de matières huileuses.

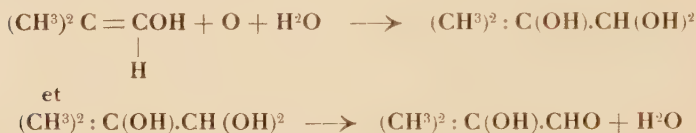
Les auteurs ont essayé la même réaction avec l'isopropylcétone et ils ont trouvé des résultats équivalents. Ils donnent de la réaction l'explication suivante que je crois intéressant de transcrire, pour la raison que le corps que j'ai soumis à l'action de l'alcool ammoniacal n'est autre chose que le dichlorure aldéhydique de l' α hydroxy-isobutylaldéhyde.

Un examen de la constitution de la dihydropyrazine obtenue à partir de l'isobutylaldéhyde, aussi bien que l'analogie de cette réaction avec celle produite à partir de l'isopropylcétone, montre que le mécanisme fondamental de ces réactions consiste dans l'oxydation

de l'atome de carbone en α . C'est la possibilité de cette réaction et non la présence du groupe aldéhyde qui est la cause particulière de l'évolution de la réaction entre l'isobutylaldéhyde et le ferricyanure. Le mécanisme par lequel le groupe nitrogène est introduit dans la molécule organique reste obscur.

Et, plus loin, ils disent :

L'explication la plus satisfaisante de nos résultats serait que la forme œnolique de l'aldéhyde ait été oxydée par l'addition de deux groupes hydroxyle :



Une telle explication reste improbable, cependant; en effet, l' α hydroxyisobutylaldéhyde ne fournit pas de dihydropyrazine quand elle est chauffée en solution alcaline avec un mélange de ferri et de ferrocyanure.

Or, dans l'expérience précédente, je suis précisément parti du dichlorure aldéhydique de l' α hydroxyisobutylaldéhyde. Et le corps que j'ai obtenu par l'action de l'ammoniaque est identique par ses propriétés et sa composition à la tétraméthyldihydropyrazine préparée par MM. CONANT et ASTON.

Le point de fusion 83° - 84° est exactement celui indiqué par les auteurs. L'analyse donne :

Substance 0,2449; CO^2 0,6263; C % 69,74; H^2O 0,2285; H % 10,36.
Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{N}^2$: C % 69,56; H % 10,14.

Enfin, le produit possède les mêmes propriétés générales, extrême solubilité dans tous les solvants et faculté de sublimation.

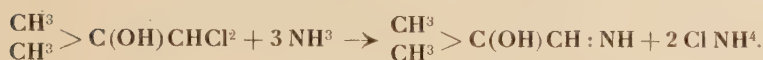
Si l'on introduit une certaine quantité de ce corps dans

une solution de chlorure de platine à 0 g. 05 de platine réel par centimètre cube, il s'y dissout facilement et, si on laisse évaporer la solution, il se forme peu à peu de très beaux cristaux rouges de point de fusion $f = 194^{\circ}$ - 195° .

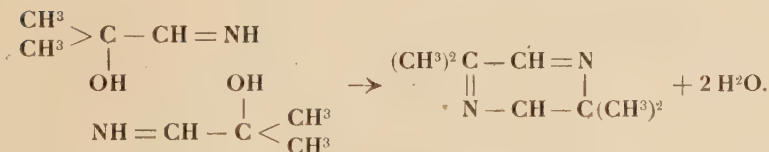
Enfin, avec une solution de chlorure mercurique, on obtient immédiatement un précipité blanc pulvérulent, très peu soluble dans l'eau.

Le mécanisme de la réaction est ici assez facile à interpréter.

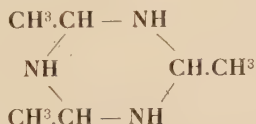
Dans une première phase, on a :



Dans une seconde phase, il y a élimination d'eau selon la réaction :



En effet, l'atome d'hydrogène électronégatif du NH iminé est très susceptible de s'unir avec le radical OH alcoolique électropositif. C'est une réaction analogue qui, avec l'aldéhyde ordinaire, donne le corps $\text{CH}^3\text{CH} : \text{NH}$ dont trois molécules s'unissent avec départ de $3 \text{H}^2\text{O}$ pour donner



Action de l'ammoniaque en solution alcoolique sur le diéthyl- dichlorométhylcarbinol

L'opération a été conduite de la même façon que la précédente; 10 g. d'alcool tertiaire et 100 cm³ d'alcool ammoniacal 5 N ont été introduits dans trois tubes scellés, qui ont ensuite été placés pendant quatre heures au sein d'un bain-marie maintenu à l'ébullition.

Après refroidissement on a constaté que le contenu des tubes avait fortement bruni et qu'il était apparu une abondante cristallisation de chlorhydrate d'ammoniaque.

On a alors filtré et recueilli sur filtre 13 g. de chlorhydrate d'ammoniaque, soit 70 % environ de la quantité théorique.

L'alcool a été chassé sous vide au bain-marie à 30°. Le résidu a été repris par une solution d'acide chlorhydrique (10 cm³ de ClH concentré étendus de 20 cm³ d'eau) en refroidissant sous un courant d'eau. L'épuisement à l'éther de la solution limpide obtenue a permis de récupérer 3 g. 5 de l'alcool tertiaire non attaqué ($e_{12} = 73^\circ$).

On a alors ajouté au liquide acidulé par ClH 15 cm³ de solution de soude caustique étendue de 20 cm³ d'eau. La liqueur se trouble et il se forme une émulsion qui laisse bientôt remonter une huile rougeâtre. Cette huile est très difficilement entraînable à la vapeur d'eau et la meilleure solution pour l'isoler consiste à épuiser l'éther et à distiller.

Il distille à 89° sous 3 mm., 3 g. 5 d'un liquide incolore, épais, d'odeur menthée. Il reste dans le ballon 1 g. à peu près d'une matière rouge foncé. Le rendement de l'opération est ainsi voisin de 60 %.

Si on place le liquide ainsi obtenu au sein d'un mé-

lange réfrigérant à -15° il se prend en une masse formée de larges lamelles qui fondent d'ailleurs à une température inférieure à 0° .

Si on le reprend par l'acide chlorhydrique dilué, et si on laisse évaporer la solution, à la température ordinaire, on constate qu'elle se colore peu à peu en brun. Si on continue l'évaporation jusqu'à siccité on obtient un corps marron cristallisé qui est le chlorhydrate impur. Il est très soluble dans l'alcool.

Avec le chlorure mercurique, on obtient immédiatement un précipité blanc pulvérulent. Enfin, avec une solution de chlorure de platine, on obtient presque instantanément un chloroplatinate, très peu soluble dans l'eau et bien cristallisé. Le chloromercurate est extrêmement soluble dans l'alcool absolu ; une addition d'eau le précipite de cette solution sous la forme d'une poudre blanche qui, au microscope, se montre formée de très petits cristaux en aiguilles.

Avec l'iodure de méthyle, on obtient, après quelques heures, un précipité cristallin, blanc jaunâtre, très soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'éther.

La composition de la base a été déduite de l'analyse du chloroplatinate. La manière de procéder a été la suivante :

Dans un tube en pyrex de 70 centimètres de long environ et légèrement effilé à partir du milieu jusqu'à une des extrémités on place, à 10 centimètres environ de l'extrémité non effilée, la nacelle contenant le produit. La partie effilée a été, au préalable, remplie avec du carbonate de potassium sec. On fait passer dans le tube, placé sur une grille à gaz, un lent courant d'hydrogène sec.

On amène le carbonate de potassium au rouge

sombre, puis on chauffe progressivement la nacelle. Le chloroplatinate est ramené à l'état métallique et l'acide chlorhydrique produit est quantitativement transformé en chlorure de potassium.

Le chauffage dure environ deux heures.

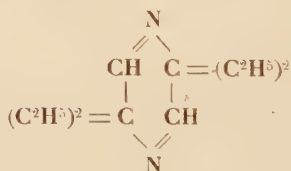
Le platine a été dosé par simple pesée, la nacelle ayant été tarée avant et après l'expérience. Pour le chlore, on procède ensuite comme il est habituel dans le dosage à la chaux, c'est-à-dire qu'on dissout dans l'acide nitrique dilué, on précipite par le nitrate d'argent et on pèse le chlorure d'argent précipité.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance 0,2664; Pt 0,0854; Pt % 32,06; ClAg 0,3768; Cl % 34,99.
Calculé pour $C^{12}H^{24}N^2$, $PtCl^6H^2$: Pt % 32,26; Cl % 35,27.

Le corps analysé est bien un chloroplatinate normal, le rapport du nombre d'atomes de chlore contenus dans la molécule au nombre d'atomes de platine étant égal à 6.

La réaction de l'alcool ammoniacal sur le diéthylidichlorométhylcarbinol donne donc la tétraéthylidihydropyrazine, dont la formule peut s'exprimer par le schéma suivant :



Action de la monométhylamine sur le diméthylidichlorométhylcarbinol

La façon de procéder a été la même que dans le cas précédent. La base a été employée en solution 7N dans

l'alcool absolu. Cependant la réaction a marqué avec les précédentes une différence très notable. Il eut paru normal, a priori, que l'action de l'ammoniaque, base forte, sur les alcools tertiaires chlorés, fut plus rapide et, dans les mêmes conditions plus avancée que lorsqu'on oppose à ceux-ci les méthylamines qui sont des bases plus faibles.

Il n'en a rien été cependant. Avec l'ammoniaque, on n'arrivait qu'au bout de cinq heures à 100° à une réaction encore incomplète et qui ne se poursuivait plus ensuite qu'avec une extrême lenteur. Avec la monométhylamine, au contraire, après quatre heures de chauffage à 100°, l'attaque est complète. Le remplacement dans l'ammoniaque NH_3 d'un atome d'hydrogène par un radical méthyle confère donc à la base formée une affinité plus grande.

On a introduit dans deux tubes scellés 10 g. de diméthyldichlorométhylcarbinol et 40 cm^3 de solution alcoolique 7N de monométhylamine. L'ensemble a été chauffé quatre heures au bain-marie à 100°. Après refroidissement on a pu constater que le liquide avait légèrement jauni et contenait une abondante cristallisation de chlorhydrate de monométhylamine sous forme de grandes lames blanches.

Après filtration, on a précipité par l'éther absolu le chlorhydrate resté dissous dans l'alcool; cela est indispensable pour la commodité des opérations ultérieures, car ce chlorhydrate est beaucoup plus soluble dans l'alcool absolu que le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le poids total de chlorhydrate de monométhylamine a été de 10 g., soit un excès de 0 g. 5 sur la quantité théorique, ce qui prouvait qu'il retenait encore par adsorption une certaine quantité de corps étrangers. Il a alors été trituré dans un mortier avec du chloroforme dans lequel il est

insoluble et, ce dernier a donné, par évaporation, 0 g. 1 de la base qui sera décrite plus loin.

Après distillation au bain-marie à la pression ordinaire du mélange alcool-éther, le résidu repris par une petite quantité d'eau a été traité par 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 20 cm³ d'eau, en refroidissant. Cette solution a ensuite été épuisée deux fois à l'éther.

Elle a ensuite été traitée par 10 cm³ de soude déca-normale dans 25 cm³ d'eau ; la liqueur rouge, mais limpide, se trouble. On a épuisé trois fois à l'éther ; celui-ci se colore fortement en jaune foncé.

Il peut même arriver, si l'on opère en solution très concentrée, que la base se rassemble en flocons dans la solution aqueuse après addition de la soude.

L'éther a été chassé au bain-marie et on a laissé le résidu cristalliser. On a ainsi obtenu une masse cristalline brun rouge, constituée par de petits cristaux enrobés dans un liquide peu volatil et sirupeux.

La solution aqueuse épuisée, soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau et au même traitement que dans le paragraphe précédent (reprise par ClH, évaporation à sec, etc.) n'a pas donné une nouvelle portion de base. Cet entraînement, inutile au point de vue du rendement, a cependant donné lieu à une remarque. La solution en expérience, qui a été épuisée à l'éther, constitue une solution saturée à froid. Quand on chauffe cette solution limpide, on constate qu'elle se trouble et qu'il apparaît des gouttelettes huileuses au sein du liquide. La base est donc plus soluble à froid qu'à chaud.

Après évaporation de l'éther on a pu recueillir 3 g. 8 de cristaux jaune foncé. Cette substance est très soluble dans tous les solvants organiques usuels : alcool, éther,

benzène et même éther de pétrole. Elle est peu soluble dans l'eau, dans laquelle elle se met pourtant assez facilement, en émulsion.

Un premier procédé de purification consiste à placer la substance sur du papier filtre. La plus grande partie du liquide huileux qui la souille est absorbée et il reste une masse solide brune. Le mieux est ensuite de distiller sous un vide assez poussé. Sous 3 mm. vers 85°-90°, le solide, placé au fond d'un ballon à distiller, chauffé par l'intermédiaire d'un bain d'huile, se liquéfie et des cristaux viennent se rassembler sur le col du ballon. En enfonçant progressivement le ballon dans le bain d'huile, on arrive à faire remonter l'amas cristallin; les cristaux du haut sont à peu près incolores, ceux du bas sont jaune clair.

On place ces cristaux sous presse entre des papiers filtre, on fait recristalliser dans l'éther et on obtient un solide cristallin incolore.

La solution étherée provenant de l'épuisement en milieu acide fournit un peu moins de 0 g. 5 d'alcool tertiaire non attaqué. La réaction est donc à peu près totale. Cependant le rendement en produit cristallisé est assez faible et il n'a pas été possible de l'améliorer. J'ai cherché d'abord à caractériser la base ainsi préparée, par l'analyse de son chloroplatinate.

On a pris 0 g. 7 de base, on a ajouté 1 cm³ d'eau, puis une solution contenant 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans 5 cm³ d'eau; on obtient ainsi une solution limpide incolore. Si, dans cette solution, on ajoute 20 cm³ d'une solution de chlorure de platine à 0 g. 05 de platine par centimètre cube, on constate l'apparition immédiate d'un abondant précipité jaune, un peu soluble dans l'eau

et insoluble dans l'alcool absolu. Il est pulvérulent et, même au microscope, n'apparaît pas comme cristallin.

Il a été jeté sur filtre et lavé successivement à l'eau, à l'alcool, à l'éther, puis séché sous vide. Après cela son poids était de 1 g. 01.

Un dosage de platine et de chlore a été effectué sur lui en opérant comme il a déjà été indiqué. Cependant, ici, une petite difficulté se présente et, pour obtenir un dosage exact, il faut tenir compte du fait suivant : lorsque, après avoir amené au rouge le carbonate de potassium, on chauffe progressivement la nacelle, le chloroplatinate noircit d'abord en conservant son aspect pulvérulent ; après un moment le contenu de la nacelle devient liquide et un corps huileux, de couleur foncée, s'échappe et va imprégner le carbonate de potassium.

Si, après avoir dissous celui-ci dans de l'acide nitrique étendu, on filtre, puis qu'on calcine ce qui est resté sur filtre, après addition d'acide nitrique concentré pour aider à la combustion du carbone, on s'aperçoit qu'on retrouve ainsi une partie du platine qui avait été entraîné.

Si on répète l'analyse en remplaçant le courant d'hydrogène par un courant d'oxygène, le même phénomène se reproduit car l'inflammation est postérieure à la volatilisation.

Ces deux analyses ont donné les résultats suivants :

I. Substance 0,3730. — Pt restant dans la nacelle 0,1019; Pt récupéré dans CO^2K^2 0,0106; Pt total $\frac{0}{100}$ 30,13.

ClAg 0,4626; Cl $\frac{0}{100}$ 30,66.

Le rapport du nombre des atomes de chlore et de platine dans la molécule est 5,59.

II. Substance 0,3891. — Pt restant dans la nacelle 0,1048; Pt récupéré dans CO^3K^2 0,0123; Pt total % 30,09.

ClAg 0,4802; Cl % 30,53.

Le rapport du nombre des atomes de chlore et de platine dans la molécule est 5,57.

Les résultats obtenus montrent qu'on ne se trouve pas en présence d'un chloroplatinate normal. Il est donc impossible de déduire de ces analyses une hypothèse sur la composition de la base qui résulte de l'action de la monométhylamine sur le diméthyldichlorométhylcarbinol.

Dans ces conditions on a analysé directement la base elle-même et on a obtenu les résultats suivants :

I. Substance 0,0965; CO^2 0,2411; C % 68,13; H^2O 0,0949; H % 11,01.

II. Substance 0,1113; CO^2 0,2813; C % 68,92; H^2O 0,1185; H % 11,91.

Ces deux analyses ont été effectuées sur des cristaux provenant de deux opérations différentes.

D'autre part, un dosage d'azote par la méthode de KJELDAHL a donné :

Substance 0,3359; SO^4H^2 N neutralisé 5 cm^3 19; N % 20,03.

On voit que ces dosages excluent la présence d'oxygène. Si l'on prend la moyenne des analyses, on trouve

C % 68,52; H % 11,46; N % 20,03

ce qui correspond à la formule $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}$ qui exige :

C % 68,57; H % 11,43; N % 20.

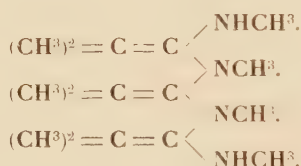
Naturellement la constitution ne peut correspondre à la formule simple $\text{C}^4\text{H}^8\text{N}$; la seule formule pouvant com-

prendre à la fois des molécules d'alcool dichloré en C^4 et de méthylamine en C^4 est $C^{16}H^{32}N^4$.

En prenant l'aldéhyde hydroxylé, au lieu du chlorure, on peut écrire :



Il m'est malheureusement impossible de donner une constitution motivée. Cependant un développement possible de la formule est le suivant :



Action de la monométhylamine sur le diéthylidichlorométhylcarbinol

On a placé dans deux tubes scellés 12 g. d'alcool tertiaire et 54 cm³ de solution 7N de monométhylamine. Après quatre heures au bain-marie à 100°, le liquide avait fortement jauni et il s'était produit un abondant précipité de chlorhydrate de monométhylamine.

Après filtration on a recueilli 7 g. de ce chlorhydrate. Le mélange alcool-éther ayant été chassé, on a repris le résidu par 5 cm³ d'acide chlorhydrique dissous dans 20 cm³ d'eau, épuisé trois fois à l'éther, puis traité la solution par un mélange de 10 cm³ de soude concentrée dans 30 cm³ cube d'eau. La liqueur rouge, limpide, se trouble.

Après avoir épuisé trois fois à l'éther, on a chassé l'éther et distillé.

Vers 55°, sous 13 mm., il passe environ 5 g. d'un produit jaune clair à légère odeur de menthe.

A 101°-102°, sous 2 mm. 5, il distille 1 g. d'un liquide épais, jaune foncé.

Si, à partir du premier liquide, on prépare un chloroplatinate, on s'aperçoit que celui-ci n'est autre que du chloroplatinate de monométhylamine. Il est, en effet, formé de cristaux hexagonaux jaune d'or et une analyse donne les résultats suivants :

Substance 0,4520 ; Pt % 41,17 ; ClAg 0,8248 ; Cl % 45,24.

Calculé pour CH_3N , PtCl_2H_2 : Pt % 41,28 ; Cl % 45,14.

Le corps en question est, d'une façon à peu près certaine, une molécule azotée peu stable, puisque l'acide chloroplatinique en arrache la monométhylamine.

Le produit bouillant à 101°-102° sous 2 mm. 5 a donné à l'analyse les résultats suivants :

Substance 0,1839 ; CO_2 0,4806 ; C % 71,28 ; H_2O 0,2020 ; H % 12,28.

Un dosage d'azote par la méthode de KJELDAHL a donné :

Substance 0,8948 ; $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$ neutralisé 11 cm^3 5 ; N % 17,83.

Le corps correspondant à celui qui a été obtenu dans l'expérience précédente a pour formule $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{N}^4$; il contient :

C % 72,5 ; H % 12,10 ; N % 15,37.

Les résultats, au moins en ce qui concerne l'azote, sont ici assez irréguliers. D'ailleurs le liquide en question paraît très peu stable ; même conservé en tube scellé, il

subit rapidement une altération qui se traduit par une augmentation de la coloration et une résinification prononcée.

Etant donné, d'ailleurs le rendement très faible, cette expérience n'a pas été poursuivie.

Action de la diméthylamine sur le diéthylchlorométhylcarbinol.

Les corps obtenus à partir de l'action des bases organiques sur certains dérivés dihalogénés, et, portant deux groupes aminés reliés au même atome de carbone sont difficiles à obtenir si l'on fait usage de bases primaires. Leur préparation est possible si l'on emploie des bases secondaires.

Des corps de ce genre ont déjà été préparés à partir des acides diiodacétique et dibromacétique sur lesquels on fait réagir la diméthylamine (1).

Pour préparer, à partir de l'acide diiodacétique le corps $\text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, on mêle l'éther diiodacétique avec une solution sèche et fortement refroidie de diméthylamine dans le benzène (4 à 5 molécules de base pour une molécule d'éther sel). Après une demi-heure environ le liquide s'échauffe. On précipite ensuite par l'éther, on filtre pour séparer le produit de la réaction de l'iodhydrate de diméthylamine cristallisé et, après avoir chassé l'éther et le benzène, on obtient un produit huileux, soluble dans l'eau, miscible aux solvants organiques et qui répond à la formule $\text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$.

Avec l'acide dibromacétique et dans les mêmes conditions, on n'obtient pas le dérivé diaminé. Ce n'est plus

(1) R. WILLSTATTER, *Ber.*, t. 35 (2): 1902.

l'halogène qui réagit, mais le groupe éther-sel. On arrive alors au produit $\text{CHBr}^2.\text{CON}(\text{CH}^3)^2$.

Enfin, avec l'acide dichloracétique il ne se produit aucune réaction.

Si on mélange à la température ordinaire du diéthyl-dichlorométhylcarbinol (l'étude de la réaction ayant été d'abord effectuée sur cet alcool, il a été placé dans cette partie du travail avant son homologue inférieur) et de la diméthylamine en solution benzénique à 33 %, dans la proportion de 5 molécules de base pour une d'alcool tertiaire, on constate que le mélange ne dégage aucune chaleur appréciable.

Cependant, une réaction s'effectue très lentement, car au bout de quelques jours quelques cristaux de chlorhydrate de diméthylamine apparaissent au sein du mélange.

La réaction paraissant à froid extrêmement lente, il était indiqué de l'effectuer à chaud.

D'ailleurs, par ce dernier procédé, M. TIFFENEAU, a déjà réussi à préparer le corps



à partir de l'alcool tertiaire monochloré



et même le composé



correspondant à l'action de la diéthylamine.

La méthode qui a été employée pour faire réagir

l'alcool tertiaire dichloré et la diméthylamine s'est trouvée presque exactement calquée sur celle de M. TIFFENEAU ⁽¹⁾.

On a réparti dans sept tubes scellés 32 g. de diéthyl-dichlorométhylcarbinol et 102 g. de solution benzénique à 33 % de diméthylamine. Le mélange a été chauffé au bain d'huile à 130° pendant sept heures. Après refroidissement, on a constaté que le liquide, incolore au début, avait fortement bruni et qu'il s'était formé une cristallisation abondante de chlorhydrate de diméthylamine.

Les différentes solutions benzéniques ont alors été réunies ; les cristaux de chlorhydrate ont été lavés avec un peu d'éther qui a été joint au benzène déjà recueilli.

La solution benzénique a été agitée avec 250 cm³ d'eau chlorhydrique au cinquième et la solution aqueuse restant après décantation du benzène a été épuisée à l'éther de façon à ce qu'elle ne contienne plus en solution que les corps basiques.

La reprise de cette solution aqueuse par un léger excès de soude diluée, a fait apparaître une huile jaunâtre, plus légère que l'eau. Après décantation, la solution sous-jacente a été épuisée à l'éther.

Les résultats de ces différentes opérations ont été les suivants :

1° La distillation de la solution benzénique, après agitation avec l'acide chlorhydrique au cinquième, donne 12 g. d'un corps légèrement jaune, bouillant à 72-75° sous 14 mm. et contenant une forte proportion de chlore. Un essai au sodium montre qu'il ne contient pas d'azote.

Analyse. — Substance 0,1586 ; ClAg 0,2565 ; Cl % 40,0.

(1) M. TIFFENEAU, *Ann. de Chim.*, 8^e série, t. 10, p. 178 ; 1907.

Le point d'ébullition et le dosage de chlore montrent qu'on se trouve, d'une façon à peu près certaine, en présence de l'alcool tertiaire $C^6H^{12}OCl^2$ impur. On voit combien cet alcool résiste à la réaction ;

2° La distillation de la solution éthérée, contenant les produits, soluble dans ClH au cinquième donne 11 g. d'un liquide bouillant à 64-65° sous 12 mm. Il reste dans le ballon environ 2 g. d'une matière résineuse indistillable.

Ce liquide contient 9,22 % d'azote et, encore, 2,37 % de chlore.

Après plusieurs dissolutions de ce corps dans l'eau chlorhydrique, suivies de neutralisations à la soude, on finit par obtenir un liquide incolore, bouillant à 65° sous 12 mm. et ne contenant plus que des traces de chlore. Une analyse a donné les résultats suivants :

Substance 0,4763 ; SO^4H^2N neutralisé 3 cm^3 35 ; N % 9,84.

D'autre part, si on mélange quelques gouttes de ce corps avec de l'iodure de méthyle, il se produit presque immédiatement une cristallisation blanche abondante d'iodure d'ammonium quaternaire, ce qui indique dans le corps une fonction amine tertiaire.

Enfin, si l'on évapore, sous vide, sa solution dans l'acide chlorhydrique au cinquième, on constate la formation de cristaux transparents, incolores et très hygroscopiques.

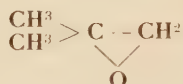
Un dosage de chlore a donné les résultats suivants :

Substance 0,0520 ; $ClAg$ 0,2102 ; Cl % 20,00.

Le corps diaminé $(C^2H^5)^2 : C(OH).CH[N(CH^3)^2]^2$ qui

semblait devoir résulter de la réaction contient 18,49 % d'azote. Ce n'est donc pas lui qui a été obtenu.

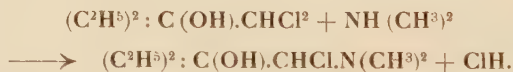
Un certain nombre d'expériences ont montré, d'autre part, que les alcools tertiaires monochlorés se transforment assez facilement, dans un milieu basique en oxydes d'éthylène (1). C'est ainsi qu'on arrive aisément au corps



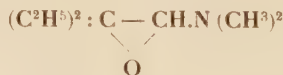
à partir de la chlorhydrine



Il peut donc se faire que dans le cas actuel, la réaction se soit effectuée en deux temps. Dans une première phase, une seule molécule de base réagit avec l'alcool tertiaire et donne :



La chlorhydrine obtenue, donne alors dans le milieu basique, par élimination de ClH l'oxyde d'éthylène correspondant :



On peut d'ailleurs aussi bien supposer qu'il se fait d'abord l'oxyde d'éthylène chloré que la diméthylamine attaque ensuite.

(1) E. FOURNEAU et M. TIFFENEAU. *Loc. cit.*

Quoi qu'il en soit, ce corps contient 9,86 % d'azote et le chlorhydrate correspondant 19,9 % de chlore. Ces proportions correspondent d'une manière tout à fait satisfaisante avec les dosages effectués.

Une analyse complète du corps a d'ailleurs vérifié ces résultats :

Substance 0,2451 ; CO_2 0,5993 ; C % 66,68 ; H_2O 0,2660 ; H % 12,15.

Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{ON}$: C % 67,13 ; H % 11,88.

La densité à 0° est 0,9101 ; à 22° elle est 0,8933 ; l'indice de réfraction à la même température est 1,44089. On a donc :

$$R_M = 42,27.$$

Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{ON}$ 42,18.

Ce calcul a été fait en prenant pour le coefficient de réfraction de l'atome d'oxygène rattaché à deux atomes de carbone la valeur 1,643 au lieu de 1,525 pour 0— et 2,211 pour 0=.

Diverses autres expériences ont été exécutées dans le but d'améliorer le rendement de la réaction en faisant varier la température, la durée du chauffage et les proportions des substances. Les variations correspondantes du rendement sont faibles et celui-ci n'a pas dépassé 63 % pour les conditions suivantes : durée du chauffage six heures, température 140° ; 5 molécules de base pour une d'alcool tertiaire.

Action de la diméthylamine sur le diméthylchlorométhylcarbinol.

On a introduit dans deux tubes scellés 12 g. d'alcool tertiaire et 25 cm^3 de solution 7N de diméthylamine.

Après quatre heures au bain-marie à 100° , la liqueur jaunit, mais il ne se produit aucun précipité. Si on met alors les tubes pendant deux heures au bain d'huile à 130° on constate, après refroidissement, un abondant précipité de chlorhydrate de diméthylamine.

Après avoir traité le contenu des tubes, ainsi que dans les opérations précédentes par l'acide chlorhydrique et la soude, on recueille les produits suivants : à partir de la solution étherée provenant de l'épuisement en milieu acide 5 g. d'un produit jaune clair bouillant à 48° sous 13 mm, et qu'un dosage de chlore fait reconnaître pour de l'alcool tertiaire initial non attaqué; à partir de la solution provenant de l'épuisement en milieu basique un liquide incolore, 5 g. environ, bouillant à $28-30^{\circ}$ sous 13 mm. et doué d'une odeur forte.

Un dosage d'azote dans ce produit a donné les résultats suivants :

Substance 0,2853; SO^4H^2 N neutralisé 2 cm^3 5; N % 12,26.

Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{ON}$: N % = 12,17.

D'autre part, si on mélange une certaine quantité de la base avec un large excès d'iodure de méthyle on constate qu'il se précipite peu à peu un solide blanc pulvérulent. Au bout de vingt-quatre heures, la précipitation est complète. Le précipité est alors filtré et séché sous vide.

Un dosage d'iode a été effectué dans ce produit, en opérant de la façon suivante : la substance dissoute dans l'eau a été traitée par quelques gouttes d'acide nitrique et une quantité connue de nitrate d'argent en solution. Le précipité a été filtré et, dans la solution restante l'excès d'argent a été dosé par la méthode au sulfocyanure. Le

précipité d'iodure d'argent a été traité à la manière habituelle, puis pesé.

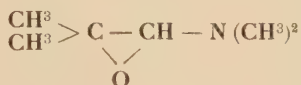
Ces analyses ont donné les résultats suivants :

Substance 0,2284 ; Ajouté 20 cm^3 de NO_3Ag $\text{N}/_{10}$; sulfocyanate N : 10 cm^3 ; $\text{I} \%$: 49,40.

Précipité : I Ag 0,2063 ; $\text{I} \%$ 48,8.

Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{ON}$, I CH^3 : $\text{I} \%$ 49,41.

La base obtenue est donc bien celle qui correspond à la formule :



et la réaction est exactement la même qu'avec l'alcool tertiaire précédent.

La densité à 0° est 0,8911 ; à $22^\circ 5$ elle est 0,8725. L'indice de réfraction à la même température étant 1,42165, on a

$$\text{R}_\text{M} = 33,46.$$

Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{ON}$: 32,95.

La correspondance est un peu moins bonne que pour le corps précédent.

**Action de la triméthylamine en solution alcoolique
sur le diméthylchlorométhylcarbinol
et sur le diéthylchlorométhylcarbinol.**

Le mode opératoire a été le même que les précédents et, dans les deux cas, il a été constaté que la seule réaction produite est celle qui correspond à l'action du

carbinol dichloré sur les traces d'eau contenues dans la base.

J'exposerai en détail l'expérience réalisée à partir du diéthylchlorométhylcarbinol, qui permet mieux l'étude de la réaction et la caractérisation des produits obtenus.

On a placé dans deux tubes scellés, 10 g. d'alcool tertiaire et 30 cm³ de solution 5N de triméthylamine dans l'alcool absolu.

Après six heures au bain-marie à 100°, on a constaté l'existence d'un précipité blanc insignifiant. On a placé alors les tubes au sein d'un bain d'huile à 130° et, au bout de deux heures on a pu constater un abondant précipité blanc, composé de larges cristaux lamellaires.

Ce précipité a été filtré et essoré ; on l'a fait recristalliser dans le chloroforme où il était entièrement soluble et un dosage de chlore a permis de constater que c'était du chlorhydrate de triméthylamine.

L'alcool ayant été chassé du filtrat par distillation, le reliquat, constitué par un liquide rouge, a été directement rectifié sous vide.

Une première partie, très peu importante et contenant encore de l'alcool, a distillé de 25° à 30° sous 16 mm.

Une deuxième partie, bouillant à 50-55° sous 16 mm. (environ 2 g.), possédait l'aspect et l'odeur de l'aldéhyde alcool (C²H⁵)²:C(OH).CHO déjà préparé.

Un essai au sodium a montré que ces deux fractions étaient exemptes d'azote. La deuxième, mise en contact avec un mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium a donné immédiatement un précipité blanc de semicarbazone $f = 204^\circ$, ce qui est le point de fusion de la semicarbazone correspondant à (C²H⁵)²:C(OH).CHO.

Une dernière fraction, bouillant à 77° sous 15 mm., était constituée par de l'alcool tertiaire non attaqué (5 g.), ainsi qu'un dosage de chlore l'a montré :

Substance 0,3542 ; NO^3Ag $\text{N}/_{10}$ 50 cm^3 ; $\text{Cl} \%$ 41,09.

Pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{OCl}^2$: $\text{Cl} \%$ 41,53.

Il restait dans le ballon une masse brun-rouge qui était du chlorhydrate de triméthylamine impur.

Avec l'alcool tertiaire $(\text{CH}^3)^2 : \text{C}(\text{OH}).\text{CHCl}^2$, on a obtenu des résultats analogues. Il distille à 48° sous 12 mm., de l'alcool tertiaire non attaqué et, vers 120°-125° sous 10 mm., une huile visqueuse qui ne contient pas d'azote.

Dans le cas du diéthylchlorométhylcarbinol, la seule réaction constatée est donc la transformation par hydrolyse de l'alcool dichloré $(\text{C}^2\text{H}^5)^2 : \text{C}(\text{OH}).\text{CHCl}^2$ en aldéhyde alcool $(\text{C}^2\text{H}^5)^2 : \text{C}(\text{OH}).\text{CHO}$. Cette hydrolyse ne peut être opérée que par l'eau contenue à l'état de traces dans la solution de triméthylamine. Ceci ne prouve pas, cependant, qu'en employant la base absolument anhydre et en prolongeant l'expérience on ne pourrait pas arriver à une autre réaction.

Pour pouvoir vérifier ce fait il a été nécessaire d'employer un artifice. On a préparé de la triméthylamine en faisant tomber goutte à goutte une solution de soude caustique sur du chlorhydrate de la base ; le gaz formé, après avoir traversé un réfrigérant ascendant, un tube en U et un gros appareil desséchant renfermant tous deux de la soude en cylindres concassée, était recueilli dans l'alcool absolu.

La solution obtenue n'était pas rigoureusement anhydre. Elle titrait 30 %.

15 g. d'alcool tertiaire et 45 cm³ de cette solution ont été introduits dans trois tubes scellés.

Après quatre heures de chauffage à 130°, on a constaté la présence d'un abondant précipité de chlorhydrate de triméthylamine. Le liquide restant dans les tubes a alors été décanté dans de nouveaux tubes. Ceux-ci, après un nouveau chauffage de quatre heures à 130° ont fourni un nouveau précipité, mais très peu important cette fois.

On a pesé l'ensemble des précipités obtenus; le poids de chlorhydrate correspondait à la transformation de 6 g. d'alcool tertiaire. Il restait donc en présence dans les nouveaux tubes où après la deuxième opération on avait décanté les liquides, 9 g. d'alcool tertiaire et 11 g. de triméthylamine.

On a alors chauffé ces derniers pendant quatre heures, puis de nouveau pendant six heures à 130° sans constater autre chose qu'un brunissement progressif du liquide.

Après avoir chassé l'alcool par distillation et filtré le chlorhydrate de triméthylamine qu'il tenait en dissolution et avait abandonné, on a rectifié sous vide le résidu et on a obtenu 3 g. environ d'aldéhyde alcool bouillant à 50°-55° sous 16 mm. et 4 g. d'alcool tertiaire à peu près pur.

Il restait au fond du ballon 1 g. environ d'une résine rouge, indistillable, très facilement soluble dans le chloroforme.

Il résulte donc de cette expérience que, dans les conditions habituelles, la triméthylamine est sans action sur les alcools tertiaires dichlorés RR : C(OH).CHCl₂.

Cela est d'ailleurs assez normal puisque ces alcools ne sont, en somme, que des dichlorures aldéhydiques et

que les aldéhydes eux-mêmes sont généralement sans action sur les bases tertiaires.

Pour compléter cette étude, relative à l'action des bases organiques sur les alcools tertiaires dichlorés, j'indiquerai que j'ai essayé de faire réagir sur eux la méthylaniline et la diphenylamine. Les résultats ont été négatifs. Même après un chauffage de 15 heures à 140°, il ne m'a pas été possible de constater une réaction et la majeure partie de l'alcool tertiaire mis en jeu a pu être récupérée.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de ce travail on peut tirer les conclusions suivantes :

1° La préparation des alcools tertiaires dichlorés $R^2 : C(OH).CHCl_2$ par des réactions organomagnésiennes, n'est réellement pratique que pour les deux premiers termes de la série, le diméthyldichlorométhylcarbinol et le diéthyldichlorométhylcarbinol. Pour leurs homologues supérieurs, cette façon de procéder ne saurait constituer qu'un mode de formation.

Ces alcools, d'autre part, assez résistants en milieu acide, subissent en milieu basique des transformations profondes et souvent assez difficiles à interpréter ;

2° Les alcools tertiaires diéthoxylés



peuvent être facilement obtenus à l'aide de ces mêmes réactions organomagnésiennes avec un rendement élevé et dans un état de pureté très satisfaisant.

3° Les aldéhydes alcools α , $R^2 : C(OH).CHO$ sont difficiles à obtenir à partir des alcools tertiaires dichlorés. On ne peut qu'entrevoir le corps $(C^2H_5)_2 : C(OH).CHO$ et on est réduit à le caractériser par la formation et l'analyse de sa semicarbazone.

A partir des alcools diéthoxylés, on obtient pour le terme $(C^2H_5)_2 : C(OH).CHO$ une forme polymère de l'aldé-

hyde alcool. Pour tous les autres termes on s'arrête à un composé intermédiaire qui est une combinaison insoluble du semi-acétal et de l'aldéhyde alcool. Il est cependant possible, dans quelques cas, d'obtenir l'aldéhyde alcool correspondant, en l'isolant dès sa formation du milieu où il a pris naissance ;

4° Enfin, l'action des bases organiques sur les alcools tertiaires dichlorés donne des résultats qui diffèrent profondément selon la base employée. Avec l'ammoniaque on a des dihydropyrazines ; avec la monométhylamine on obtient des composés complexes, assez peu stables ; avec la diméthylamine il y a formation de corps du type oxyde d'éthylène et, avec la triméthylamine, il ne se produit aucune réaction.

CORPS NOUVEAUX

OU OBTENUS PAR DES PROCÉDÉS NOUVEAUX

PRÉPARÉS AU COURS DE CE TRAVAIL

1^o Alcools tertiaires

$(C^2H^5)^2 : C(OH).CHCl^2$ $e_{14} = 76^0$; éther acétique $e_4 = 55^0-57^0$.

$(C^3H^7)^2 : C(OH).CHCl^2$ $e_7 = 90^0-92^0$.

$(C^4H^9)^2 : C(OH).CHCl^2$ $e_3 = 100^0-102^0$.

$(C^6H^5)^2 : C(OH).CHCl^2$ $f = 95^0-96^0$; $e_3 = 200^0$.

$(CH^3)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$ $e_{19} = 75^0$.

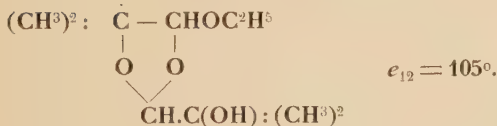
$(C^2H^5)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$ $e_{13} = 86^0-87^0$; éther acétique $e_{14} = 96^0-98^0$.

$(C^3H^7)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$ $e_5 = 98^0$.

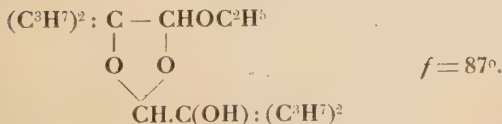
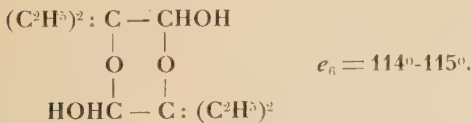
$(C^4H^9)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$ $e_7 = 122^0$.

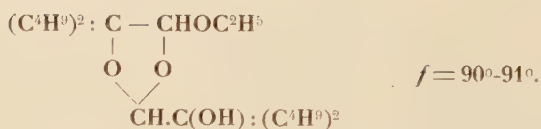
$(C^6H^5)^2 : C(OH).CH(OC^2H^5)^2$ $f = 125^0$; $e_4 = 170^0$.

2^o Aldéhydes alcools α , ou produits de condensation

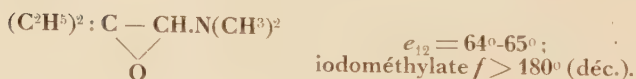
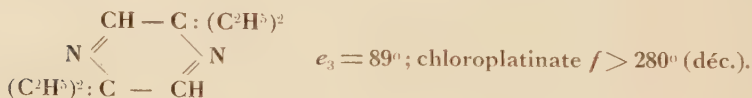
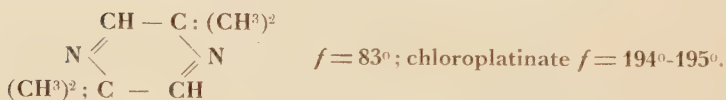


$(C^2H^5)^2 : C(OH).CHO$ $e_{15} = 55^0-57^0$; semicarbazone $f = 204^0-205^0$.





3^o Produits basiques



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

EMPLOI DE LA CELLULE PHOTO-ÉLECTRIQUE pour l'étude de l'état des électrolytes dissous

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 Juillet 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

